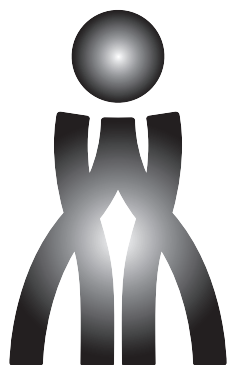


東北大学  
多元物質科学研究所  
研究業績・活動報告

2011 年 (平成 23 年)12 月



東北大学 多元物質科学研究所

**IMRAM**

INSTITUTE OF MULTIDISCIPLINARY RESEARCH  
FOR ADVANCED MATERIALS TOHOKU UNIVERSITY



# 多元物質科学研究所 研究業績・活動報告 目 次

研究活動報告 .....	1
有機・生命科学研究部門 .....	1
無機材料研究部門 .....	15
プロセスシステム工学研究部門 .....	29
計測研究部門 .....	45
サステナブル理工学研究センター .....	61
先端計測開発センター .....	79
高分子・ハイブリッド材料研究センター .....	87
窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター .....	101
寄附研究部門・研究ステーション .....	113
研究会報告 .....	121
学会発表講演目録 .....	151
有機・生命科学研究部門 .....	151
無機材料研究部門 .....	154
プロセスシステム工学研究部門 .....	157
計測研究部門 .....	162
サステナブル理工学研究センター .....	165
先端計測開発センター .....	168
高分子・ハイブリッド材料研究センター .....	170
窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター .....	174
窒化物結晶寄附研究部門 .....	177
研究業績目録 .....	178
有機・生命科学研究部門 .....	178
無機材料研究部門 .....	180
プロセスシステム工学研究部門 .....	186
計測研究部門 .....	193
サステナブル理工学研究センター .....	197
先端計測開発センター .....	205
高分子・ハイブリッド材料研究センター .....	207
窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター .....	213
寄附研究部門・技術室 .....	216
業績目録著者索引 .....	217

## 【研究活動報告】 生命機能分子合成化学研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：永次 史

助 教：萩原伸也、佐々木要(2011年4月～)

事務補佐員：木村 理香

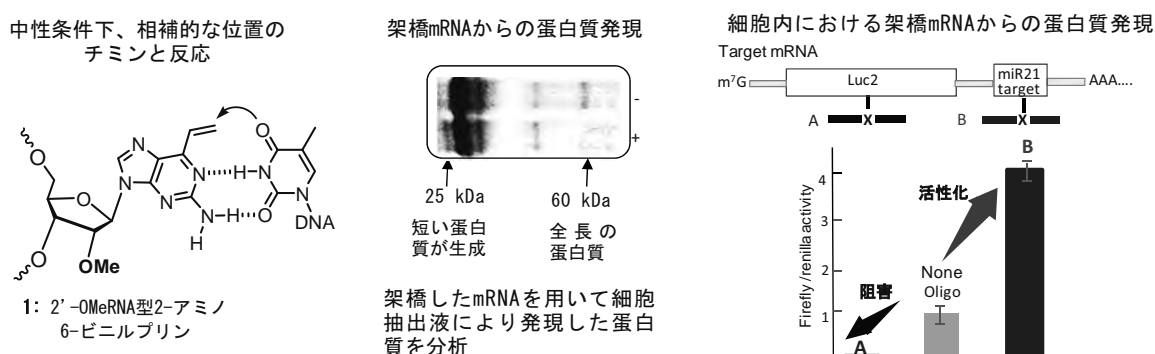
大 学 院 生：下田沢 梓、櫻庭誠也(～2010年3月)、草野修平、高橋佑輔、Xiao-Guang Chao、石澤悠樹、岩本直生、茂木琢真(2011年4月～)

本研究分野では、有機化学をベースに機能性分子を設計・合成し、それらを用いて遺伝子発現を化学的に制御する方法論の開発を目指して研究活動を行っている。2011年の本研究所における主な研究活動としては、以下のように概括される。

### 1. 架橋反応性インテリジェント核酸と用いた細胞内における遺伝子発現制御

我々の研究室では標的遺伝子に対して複合体を形成し、相補的な位置に存在するRNA中のウラシルに対して効率的に共有結合を形成するインテリジェント核酸の創製に成功している<sup>1)</sup>。

図1 既に報告した架橋性インテリジェント核酸と細胞内における遺伝子発現制御の試み



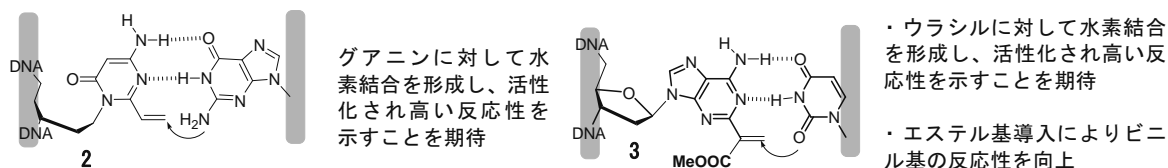
今年度はこの人工核酸を用いた細胞内における遺伝子発現制御について検討を行った。まず試験管内での蛋白質合成系を用いてこの人工核酸を含むオリゴ2'-OMeRNAが非常に高い蛋白質発現阻害効果を示すこと、及びこの反応性オリゴ2'-OMeRNAはmRNAに架橋反応した結果、短い蛋白質の合成を誘起することも明らかにした。さらに試験管内において架橋反応したmRNAを用いて細胞内における効果を検討した。その結果、ルシフェラーゼ蛋白質のコード領域に反応したmRNAを細胞内に導入することで、蛋白質の発現を効率よく阻害すること、さらに、miRNAの標的部位に架橋反応させたmRNAはmiRNAの結合を阻害し蛋白質発現の活性化を起こすことを明らかにした。架橋反応させる部位により、蛋白質発現の阻害及び活性化を制御できることは非常に興味深い。

### 2. 新規架橋反応性インテリジェント核酸の反応性評価

昨年度、標的塩基の拡大さらには効率化を目指して、図2に示す2つの架橋反応性インテリジェント核酸を新たに設計した。今年度はこれらのインテリジェント核酸の架橋反応性について詳細に検討した。

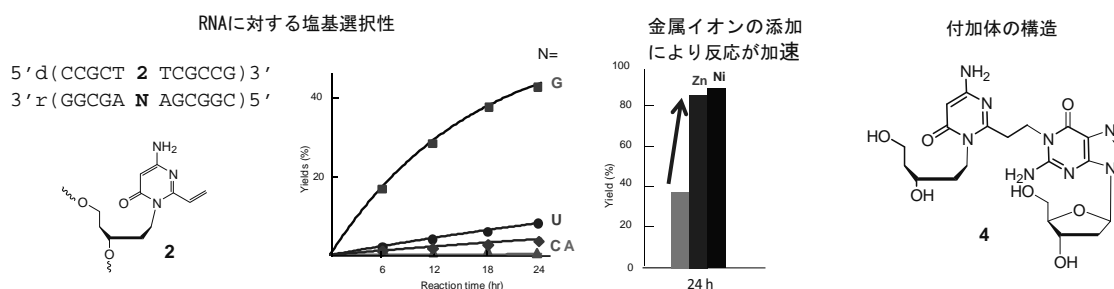


図2. 新規インテリジェント架橋反応性核酸の構造



## 2-1 フレキシブルリンカーを持つ 4-amino-6-oxo-2-vinylpyrimidine (VAOP) の反応性

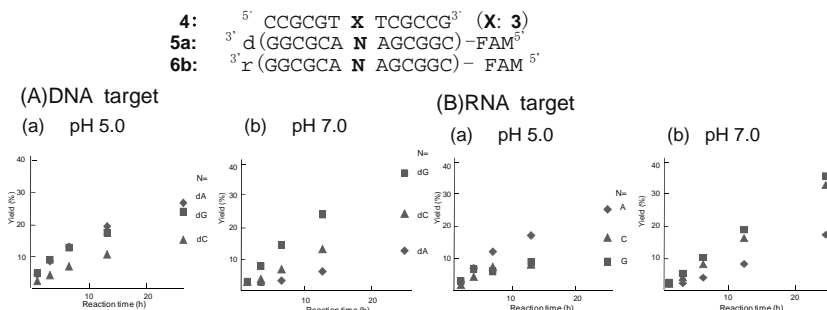
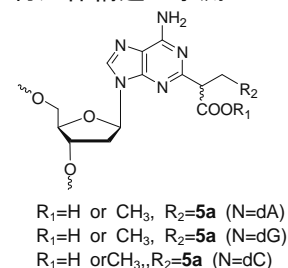
**2**を組み込んだオリゴヌクレオチドを合成しその反応性を評価したところ、中性条件下、相補的な位置にグアニンを有する RNA に対して、選択的に反応することがわかった。さらにグアニンに対する反応性は、Zn, Ni などの金属の添加により加速されることがわかった。

図3. フレキシブルリンカーを持つVAOP (**2**)の架橋反応性

さらにグアニンに対して得られた付加体の構造決定について検討したところ、**4**に示す構造であることが示された。

## 2-2 6-amino-2-vinylpurine (6-AVP) 誘導体の反応性

2-AVP誘導体 (**3**) を組み込んだオリゴヌクレオチドを合成し、その反応性を評価した。その結果、酸性条件下では相補的な位置にアデニン及びグアニンに対して、さらに中性条件下では相補的な位置にグアニン及びシトシンを持つDNA及びRNAに対して反応性を持つことがわかった。そこで48時間反応させた後、グアニン及びアデニン及びシトシンに対する付加体を単離しMALDI-TOF-MASSを測定した結果、エステルが加水分解された付加体構造の分子量が観測された。さらに詳細な構造決定を検討したが、得られた付加体はいずれも不安定であり詳細な構造決定を行うことはできなかった。

図4. 6-AVP (**3**)の架橋反応性図5. 6-AVP (**3**)と標的との付加体構造の予測

今後、今までに得られた高い効率を持つインテリジェント架橋反応性核酸を用いて細胞内における遺伝子発現制御を検討する予定である。

1) Nagatsugi, F., and Imoto, S. *Organic & Biomolecular Chemistry* 9, 2579-2585 (2011).

**【研究活動報告】 生命機能制御物質化学研究分野** (2011. 1~2011. 12)

教 授：和田 健彦

助 教：荒木 保幸, 坂本 清志

大 学 院 生：村上 慎, 高橋 俊行, 瀧 集作, 宮地 亜有実,  
上松 亮平, 佐藤 辰也, 濱田 芳生, 湊 咲絵

本研究分野では DNA や RNA、そしてタンパク質など生体高分子の次世代インテリジェント型ナノバイオ機能材料への応用や光機能材料への展開、さらに生体分子の構造変化と機能制御の解明を目指した高時間分解能円二色スペクトル測定装置の開発を目指し、研究活動を行っている。2011 年の研究活動としては、以下のように概括される。

**1. 触媒的機能付与に基づく飛躍的な遺伝子治療薬効果の向上を目指したペプチドリボ核酸-ペプチド核酸-DNA キメラ人工核酸 ( $P_rPD$ ) の合成と RNA 認識制御および RNase H 活性に関する研究**

当研究室では、副作用が少なく適用範囲拡大が期待できる次世代の遺伝子治療薬創製を目指し、外部因子による標的 RNA との錯体形成⇌解離の自在な制御機能を有するペプチドリボ核酸 ( $PRNA$ )の開発を行っている。 $PRNA$  はホウ酸誘導体存在下、pH を外部因子とした miRNA や mRNA など標的 RNA に対する可逆的錯体形成能を有し、遺伝子治療薬としての高い可能性を有している。しかし RNA との錯体は中程度の安定性で、RNaseH の基質となりにくいなど、いくつかの改善すべき点も明らかとなってきた。このような状況を踏まえ当研究室では DNA やペプチド核酸( $PNA$ )など、核酸誘導体を機能素子として捉え、各遺伝子治療法に必要な特性を論理的かつ効率的に組み合わせ、ラショナルデザインによる合成を実現する新たな分子設計手法としてモジュール法を提案し、その有用性を報告してきた。特に触媒量で効果的な遺伝子治療効果発現を実現するために重要な mRNA との錯体が RNaseH の基質となる薬剤を、 $PRNA$  と DNA、 $PNA$  各モジュールを論理的に組み合わせたキメラ法により開発し、注目されている。しかし、このキメラ分子( $P_rPD$ )は、チミン/ウラシルホモ配列で、標的 RNA と三重鎖錯体を形成するため、相互作用や RNaseH 活性の詳細な検討は困難であった。

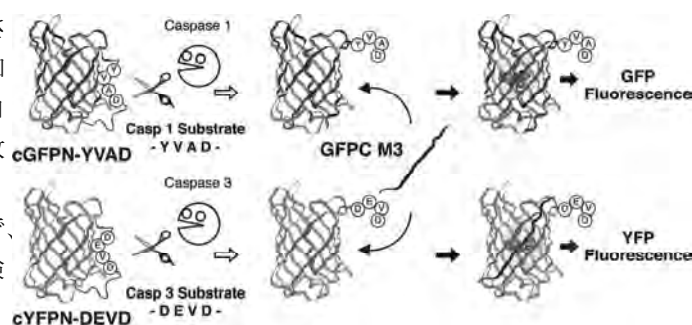
本年度は、実際の遺伝子治療薬としての展開に必要な不可欠なプリン・ピリミジン混合配列を有する  $PRNA$ - $PNA$ -DNA キメラ分子の開発、さらにより高効率な合成法の検討、そして無細胞合成系や in cell での遺伝子発現制御へ展開するため、実際のタンパク質コード遺伝子をターゲットとするキメラ分子を合成し、その活性を検討した。まずプリン・ピリミジン混合配列を有する  $P_rPD$  の合成過程の高効率化・簡便化について検討した。具体的には、DNA が安定な塩基性条件下で脱保護可能保護基としてベンゾイル基(Bz 基)を選択し、Bz 保護  $PNA$  モノマーの合成を検討し種々の検討の結果、高選択的・高効率に脱保護可能で、キメラ合成にとって効果的なモノマー系の構築に成功した。

得られた Bz- $PNA$  を用い、Luciferase をコードする mRNA を標的配列とした、16 塩基の  $P_rPD$  を合成し、相補的 DNA ならびに RNA に対する錯体形成・制御機能について検討した。遺伝子治療薬として重要な RNA との相互作用を検討したところ、 $P_rPD$ ・DNA 錯体の  $T_m$  に比べ RNA との錯体の  $T_m$  は、各々 20℃近くも大きく上昇し、 $P_rPD$  は RNA 特異的に錯体を形成することが明らかとなった。次に配列非特異的な endonuclease である RNase H による  $P_rPD$ ・蛍光標識 RNA 錯体の切断活性を検討し結果、 $P_rPD$  の切断量の方が DNA に比較して約 2 倍近く大きくなった。また、濃度比から算出したターンオーバー数から  $P_rPD$  が触媒的に機能することが明らかになった。

これらの結果を基に、siRNA により発現抑制が観測される Luciferase 合成を用い、sir-830 のガイド鎖をターゲットとした  $P_rPD$  による Luciferase 発光回復機能について検討した結果 in cell において RISC 形成阻害が可能という大変興味深い結果が得られた。

## 2. 外部刺激応答型タンパク質の構築と生体内反応蛍光検出への応用に関する研究

光照射や pH 変化等の外部刺激や酵素による任意の翻訳後修飾に応じて、その機能が活性化可能なタンパク質の人工的構築は、タンパク質工学やナノバイオテクノロジー分野における重要な研究課題の一つである。また、そのような外部刺激応答型タンパク質は、細胞機能や生体機能関連材料の特性を時空間特異的に制御可能な人工分子スイッチとして応用が期待される。本研究では、分割型タンパク質と人工的刺激応答部位を組み合わせることで、任意の外部刺激によって活性化可能な機能性タンパク質の開発を目指している。これまでに、分割型緑色蛍光タンパク質 (Split GFP) 中に非天然型光反応性部位や酵素反応応答部位を合理的に複合化することによって特定波長の光照射時や、酵素存在下において蛍光強度の増加を示す GFP 変異体の設計を試みてきた。今年度は、分割型蛍光タンパク質を用いたカスパーゼ活性検出システムに関して、複数カスパーゼのマルチカラー同時検出を可能とする系の構築を試みた (Figure)。この系では、分割型 GFP および YFP の N 末端側フラグメント (GFPN および YFPN) に対し、異なるカスパーゼの基質配列を付加し、各フラグメントの N- および C- 末端を架橋することで環化している。特定のカスパーゼ存在下、環状化フラグメント中の基質配列部位が特異的に切断され、C 末断片との再結合が可能となり、添加するカスパーゼに依存した蛍光タンパク質由来の蛍光シグナルが観測された。また、複数カスパーゼの多色同時検出も可能であった。今後は、本システムを生細胞に適用することで、時空間特異的な生体内プロテアーゼ活性検出系に発展させる予定である。

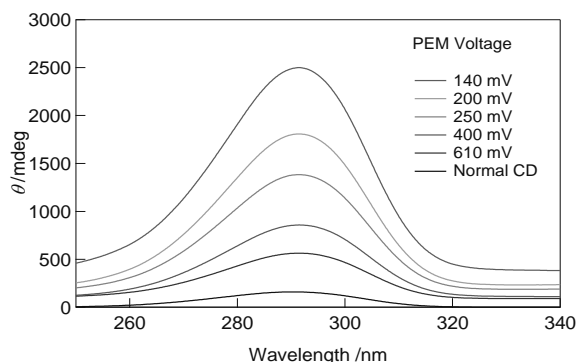


## 3. 生体高分子の動的挙動の解析を目指した高感度・高時間分解円二色測定法の開発と応用

生体高分子である核酸やタンパク質と小分子との相互作用を理解することで、薬剤の新規開発へと繋がるものと期待されている。生体高分子のキラリティに着目すると、生体高分子-小分子相互作用により、小分子の光学遷移に円二色性(CD)が誘起される。CD を高感度に検出することにより、溶液中で簡便かつ詳細に生体高分子-小分子間相互作用を検出することが可能であるが、CD スペクトルを取得するには比較的高濃度の試料が必要であることが多く、試料調達に一定の困難さがともなう生体高分子の研究にとって、しばしば必要量の溶液を調整することに困難が伴う。これまで我々が提案してきた楕円偏光を用いる CD 検出系は、楕円偏光の楕円率をコントロールする実験パラメータ、偏光子角度( $\theta$ )、をコントロールすることで、信号強度の見かけ上の増大、すなわち CD の高感度検出が可能になると予測されていた。CD の検出感度の向上は、測定に使用するサンプル量の減少につながり、実用上のアドバンテージとなる。

本年度は、昨年来に引き続き高感度・高時間分解能を有する CD 測定手法を開発するとともに、新たに、昨年度実証した楕円偏光を用いた高感度 CD 検出系の利点を市販の円二色性分散計へ応用することによって、これまでの円二色性測定の見かけの簡易さを保ちつつ高感度円二色性測定法へと発展させることを試みた。そのため日本分光株式会社の協力を得て、日本分光製円二色性分散計(J-820)を改造し、円偏光発生装置である光弾性変調器(PEM)の電圧をコントロールすることで内部の円偏光を楕円偏光とし、J-820 の光検出系をそのまま使用することで、高感度 CD 測定器の実証を試みた。

結果、図に示すように PEM に与える電圧を下げ、理論上楕円率を高くすると、CD スペクトルの見かけの強度が増強することが明らかとなった。今後この手法を最適化することで、新規な高感度 CD 検出器へとつながると考えられる。



CD spectra of ammonium (+)-camphor surfonate in H<sub>2</sub>O with various PEM setting in J-820 spectrometer.

**【研究活動報告】 生命類似機能化学研究分野** (2011. 1~2011. 12)

教 授 : 金原 数  
准 教 授 : 秋山 公男  
助 教 : 村岡 貴博, 宇井 美穂子  
博士研究員 : Nabanita Sadhukhan  
研究補助員 : 遠藤 寿美礼, 野路 卓也  
大 学 院 生 : 河崎 俊一, 嶋 健也, 安齋 奈緒子, 竹内 和也,  
播磨 耕祐, 新井 康広, 遠藤 貴宏, 小原 春樹

本研究分野では、生体分子の機能とその発現メカニズムに着目し、有機合成化学的な手法により全く新しい機能を有する新物質、あるいはその機能を自由自在に制御できる人工物質の設計と合成を行なっている。また、別のアプローチとして生体分子を化学修飾することにより、生体分子と人工分子の利点を取り入れたユニークな機能を有する分子の合成も行なっている。また、機能性分子の物性に着目した研究として、光機能材料のスピン光化学に関する研究を行っている。2011 年の研究活動としては、以下のように概括される。

**1. 孔形成毒素 alpha-hemolysin の光受容蛋白質 PYP 修飾による機能化**

細胞膜を介した物質透過は生体機能と密接に関与しており、透過する分子種、部位、時間の生体内での厳密な制御により生命活動が成り立っている。細胞膜上での物質透過を自在に操作することが可能になれば、細胞挙動に対する人為的なコントロールの実現が期待できる。本研究では、細胞膜上での孔形成過程について比較的知見の多い黄色ブドウ球菌由来 alpha-hemolysin (Hla) に着目し、光を使って物質透過を制御できる機能性分子の創製に取り組んでいる。まず、光の受容部位として、光受容蛋白質 photoactive yellow protein (PYP) を遺伝子工学的に融合した N-PYP-Hla (図 1) を作製し、孔形成の光応答性について検討した。

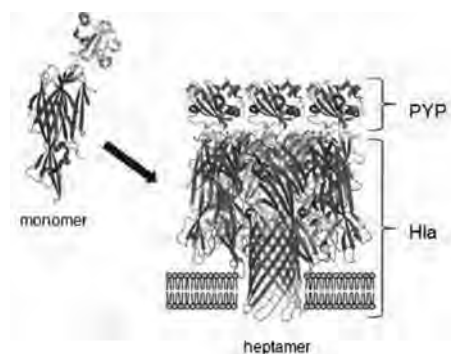


図 1 N-PYP-Hla のモデル構造

野生型 Hla は、水溶液中では単量体として存在し、赤血球をはじめとする細胞膜上で 7 量体を形成することが知られている。N-PYP-Hla は、野生型 Hla と同様に水溶液中で単量体として存在していることがサイズ排除クロマトグラフィーより示唆された。また、透過型電子顕微鏡による観察では、6.25 mM デオキシコール酸 Na 存在下で野生型 Hla と同様に 7 量体を形成することが明らかとなり、PYP 融合後も 7 量体形成能を保持していることが明らかとなった。光応答性については、可視光照射下での紫外可視吸収スペクトル測定から、N-PYP-Hla も野生型 PYP と同様に可逆的な光反応を示した。野生型 Hla は、細胞膜上での 7 量体形成後、膜貫通領域が大きく構造変化を起こすことで beta-バレル構造から成る孔が形成される。その際、非選択的なイオンの流出入が生じ、赤血球においては溶血が起こる。N-PYP-Hla の溶血活性の光応答性について 25 °C で比較したところ、450 nm の光照射下では非照射下での溶血速度と比較して低下することが明らかとなった。未修飾 N-PYP-Hla では、光照射の有無による溶血速度の差はほとんど認められなかった。このことから、PYP 融

合によって H1a に光応答性を付与できたと考えられる。また、酸化体で膜貫通領域の構造変化を抑制した改変型 N-PYP-H1a を用いて比較したところ、還元剤添加後において N-PYP-H1a と同様に光照射下での溶血速度の低下が認められた。つまり、光反応中の PYP は、少なくとも 7 量体形成後の膜貫通領域形成過程あるいは孔形成後のイオン透過の阻害に寄与している可能性が高いことが明らかとなった。

## 2. 複数回膜貫通型タンパク質を模倣したマルチブロック両親媒性オリゴマー

生体高分子の構造や機能は、分子デバイスや薬剤を開発する上でヒントとなるため、それらを模倣することは機能性物質開発の面で重要な方法論である。その中でも膜タンパク質は、生命活動に密接に、かつ数多く関わっており、重要なターゲットである。これまでに、チャネル型膜タンパク質のベータバレル構造を模倣した合成イオンチャネルが開発されてきた。し

かしながら、動的機能を示す膜タンパク質で多く見られる構造モチーフである「複数回膜貫通型 (MTM) 構造」は、これまでほとんど注目されてこなかった。MTM 構造は、物質輸送の他、シグナル伝達にも関わる膜タンパク質に見られるため、その構造を模倣することでそれら幅広い機能を実現する糸口になると考

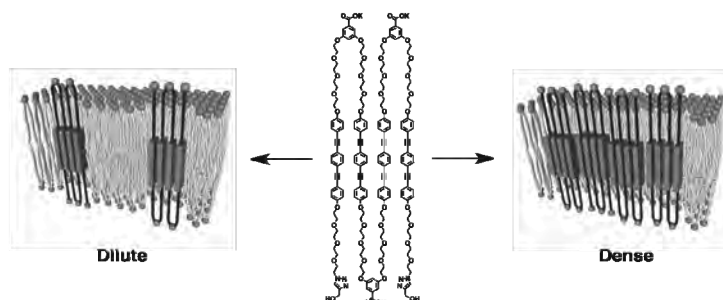


図2 二分子膜内で MTM 構造をとる交互両親媒性化合物

えている。本研究では、二分子膜中で MTM 構造を形成する合成分子を開発し、さらにその機能開発を行うことを目的とした。具体的には、天然の MTM タンパク質の分子構造から着想を得、親水性部と疎水性部が交互に並んだ図2に示す化合物を合成した。各種スペクトルの解析より、この化合物は分子内で疎水性部同士が相互作用していることが分かり、二分子膜中で MTM 構造をとっていることが強く示唆された。

## 3. 光機能発現に関与する活性種の電子スピン光化学研究

レーザーと同期した種々の時間分解スペクトロスコピー (時間分解 EPR、パルス EPR、過渡吸収、発光分光) を用い、電子スピンの関与する光機能発現との関連について明らかにするための研究活動を行っている。特に、光誘起電子移動反応初期過程で重要な役割を担う電荷分離状態の電子構造とその性質・動的挙動について研究を進めた。重原子 (Pt) を用いた励起状態・電荷分離状態のスピン制御に関する研究を系統的に展開し、配向・距離制御の因子を付与することによる高効率化を達成するための研究を進めている。また、分子配向、光励起波長の適正化に基づく分子設計指針を提供するために、新規の分子内電荷分離系の探索とその物理化学的性質を明らかにしてきた。これらの研究と並行して、高い光機能性を有する物質系を探索するための系統的な研究として、DNA 二重鎖をテンプレートとした一次元配列系を研究対象として、時間分解 EPR 法および磁場効果に加えて新規分光手法の開発を進めている。

また、光機能と密接に関連する常磁性活性種の電子構造と性質に関する研究を進めた。共同研究として、新規の原子内包フラーレンの探索と光機能性材料への応用研究、液晶分子の光劣化機構に関与する励起状態および常磁性種の性質について明らかにする研究、有機半導体薄膜中での電荷輸送過程に関する電子スピン光科学的研究を進めている。

## 【研究活動報告】 生体高分子化学研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：清水 透

博士研究員：北西 健一

本研究分野ではヘムセンサー蛋白質の構造と機能について研究活動を行っている。ヘムセンサー蛋白質ではセンサードメインに存在するヘム鉄への酸素ガスの結合・離脱、及びヘム鉄自身の蛋白質への結合・離脱などによって、機能ドメインでの本来の酵素機能や転写機能が制御される。本研究分野で研究しているヘムセンサー蛋白質の構造と機能の相関関係について、2011 年の研究活動としては、以下のように概括される。

### 1. 土壌微生物由来のグロビン結合型ヒスチジンキナーゼ (*AfGcHK*) の発見とその性質

土壌微生物に、グロビン結合型酸素センサー酵素の 1 つであるヒスチジンキナーゼ (*AfGcHK*) が存在することを、世界で始めて発見し、そのキナーゼ活性調節の分子機能を調べた。アミノ酸配列や既に蛋白質構造が決定されている酵素を参考にして、*AfGcHK* の変異体を構築し、酸素分子の認識の機構、酸素結合型の安定性などについて調べた。その結果、*AfGcHK* は、[1] 酸素がヘムに結合することにより活性が上昇すること、[2] グロビンドメインに存在する Tyr45 がヘム鉄の遠位に存在すること、[3] Tyr45 が酸素分子を認識し、その酸素結合形の安定化に重要な役割を果たすことが示唆された。これらの *AfGcHK* の性質は、本研究室でその性質を初めて明らかにした同じグロビン結合型酸素センサー酵素であるグアニル環化酵素 (*YddV*) の性質と類似している。さらに、[1] *AfGcHK* の活性には自己リン酸化が必要である、[2] His183 が自己リン酸化すること、[3] 基質蛋白質はレスポンスレギュレータであること、及び[4] レスポンスレギュレータの Asp52、及び Asp169 がリン酸化されることが示唆された。

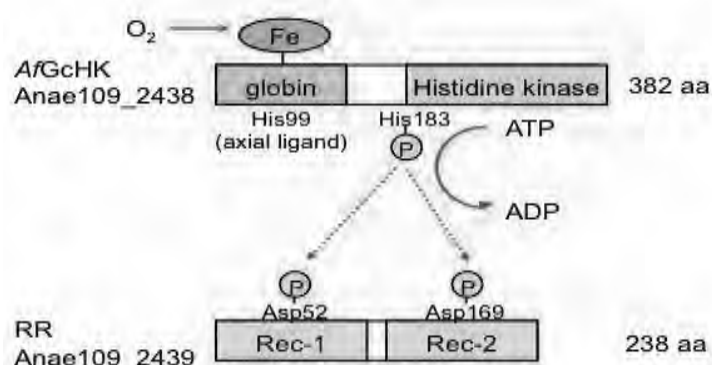


図1 *AfGcH* では、酸素がヘムに結合して *AfGcHK* は活性化し、その結果、His183 が自己リン酸化し、次いで、そのリン酸がレスポンスレギュレータ (RR) へ転移する。

## 2. 脊椎動物の赤血球内で、グロビン蛋白質の翻訳／合成を制御する酵素(HRI)に関する研究

HRI は脊椎動物の赤血球内で、ヘム鉄の濃度を感知して、グロビン蛋白質の翻訳／合成を調節して、ヘムとグロビンの比を 1:1 に保つ酵素である。正常状態ではヘム鉄は HRI に結合して不活性型である。しかし、ヘム濃度が低下するとヘムは HRI から離脱し、その後、HRI は自己リン酸化して活性型になる。この自己リン酸化の後の過程での活性制御に、ヒートショックプロテイン 90 (Hsp90) が関与することを見いだした。即ち、自己リン酸化した HRI は Hsp90 と相互作用し、HRI の活性を著しく上昇されること、しかし、ヘムの存在下では、その相互作用や活性の上昇が観察されないこと、逆に、HRI の自己リン酸化反応は、Hsp90 によって影響を受けないことが示唆された。以上より、HRI は、その活性化に必要な自己リン酸化が終了した後、Hsp90 とのタンパクタンパク相互作用をし、その結果より高い活性化能を保持した活性型 HRI へ移行する可能性が示唆された。又、HRI はシャペロンの役割をする何種類かのタンパク質と相互作用して活性化、及び安定化する他に、単純なタンパクタンパク相互作用も存在し、活性の制御に関わる可能性も示唆された。

## 3. 体内時計の転写の制御に関する研究

体内時計は約24時間の周期で反応する生物にとって必須の機能である。この体内時計は、BMAL1 やヘム結合タンパク質である NPAS2 などのタンパク質が、DNA の中で E-box と呼ばれる特定の部位に結合することにより、体内時計に関わる転写や翻訳の機能が開始される。これにより翻訳された Per1, Per2, Per3 などのタンパク質はさらに体内時計を制御する。ヘムがこれらの体内時計の一部の制御に関わっていると言われている本研究室ではマウス由来のこれら転写制御因子タンパク質のヘム結合性について調べた。その結果、[1] これらのタンパク質に共通してN末端領域に存在するPAS-Aドメインのシステインにヘムが結合すること、[2] 同じく共通して存在するPAS-Bドメインのヒスチジンにヘムが結合する場合があること、及び[3] Per2 のC末端領域にある2つの CP モチーフの1つのシステインにヘムが結合することなどが示唆された。ヘムの結合は、体内時計のみならず、多くの生体機能に重要な働きをしていることを考察した。

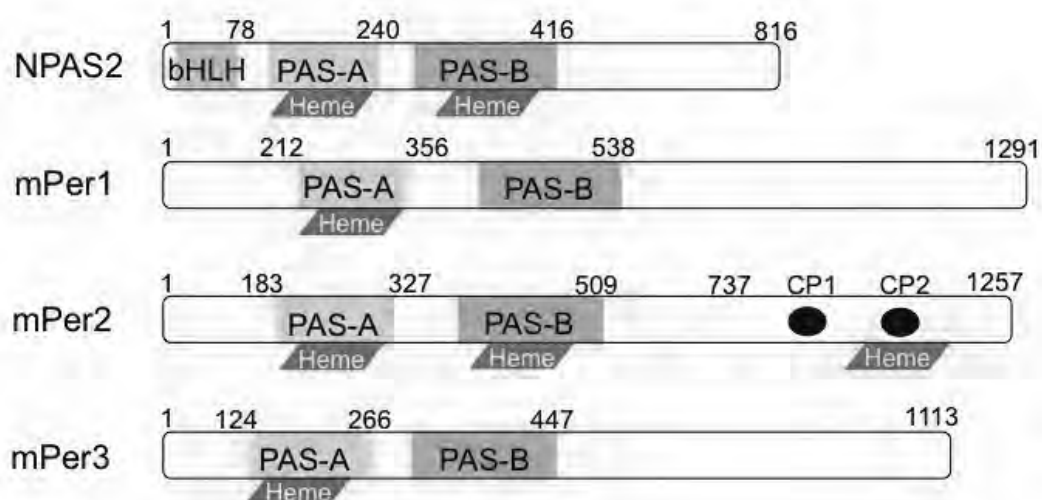


図2 体内時計の転写を制御するタンパク質のヘム結合性

## 【研究活動報告】 タンパク機能解析研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：齋藤 正男

講 師：松井 敏高

大 学 院 生：草間 周介，川内 亮子，小野 由香莉

本研究分野では、タンパク質の構造と機能について研究活動を行っている。2011 年の研究活動としては、主にヘム分解酵素に関する研究を進め、成果は以下のように概括される。

### 1. ベルドヘム開環機構に関する研究

ヘムオキシゲナーゼ (HO) は、ヘム (鉄—ポルフィリン錯体) を CO・鉄・ビリベルジンに分解する酵素であり (図1)、ほ乳類細胞では細胞膜上に存在し、ヘム代謝・抗酸化ストレス・シグナル伝達などの重要な役割を果たしている。HO はその特殊な反応機構についても注目されており、精力的な研究によってその大部分が解明されてきた (図1)。しかし、HO 反応の最終段階であるベルドヘム開環反応は、酵素活性を制御する重要な段階であるにも関わらず、その詳細は明らかでなかった。

我々は前年までの反応解析・結晶構造解析により、FeOOH 型活性種を鍵中間体とするベルドヘム開環メカニズムを提案した。本年は開環反応中に観測される中間体の構造を決定するために、メスbauer分光法による検討を行った。ベルドヘム-HO 複合体と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の反応を嫌気条件で行い、凍結クエンチ法により早い時間に生成する中間体のスペクトルを測定した (図2)。その結果、主生成物として鉄4価錯体が観測され、これまでの我々の提案メカニズムが支持された。現在、メスbauer分光法による検討をさらに進め、他の分光測定も合わせることで中間体構造の決定を目指している。

### 2. 新規ヘム代謝反応

前年までに我々は、HO 反応にある種の生体内物質を添加すると新たなヘム代謝産物が生成し、HO 生理機能に多大な影響を与える可能性があることを見いだした (図1)。これまでに新規ヘム代謝反応のメカニズムを明らかにし、哺乳動物の培養細胞から極微量の新規生成物の検出に成功した。本年はまず、新規生成物の分析方法の改良を行った。HPLC 装置の改良により、反応液をオンラインで固相抽出し、その全量の分析を可能にした。その結果、検出感度の向上だけでなく、再現性・生産性が大幅に向上した。

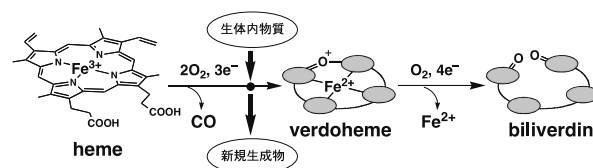


図1 HO 反応機構と新規ヘム代謝反応

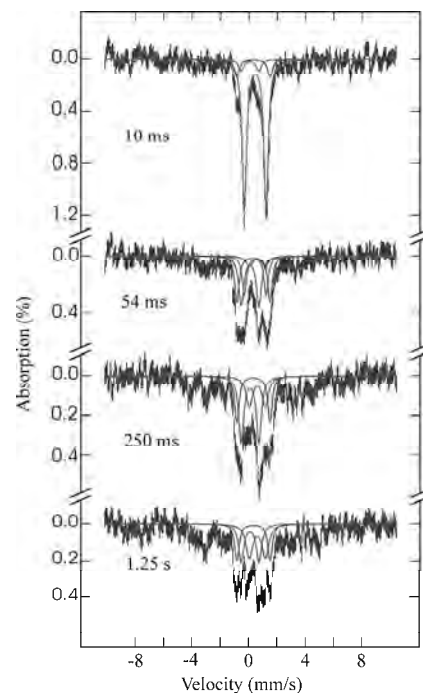


図2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> によるベルドヘム開環反応におけるメスbauerスペクトル変化



次いで、新たな分析システムを用いて、動物細胞からの新規ヘム代謝産物の検出を試みた。前年までは極微量の新規生成物しか検出できなかったが、種々の培養条件・反応条件・細胞種を検討することで、その明瞭な検出に成功した(図3)。この結果、生体内でも条件が整えば新規ヘム代謝反応が進行することが事実となった。また、新規反応が誘起されるよりも穏和な条件で、通常代謝産物の生成量が大きく減少することも見いだした。これらの現象の生理的意義を明らかにするため、動物細胞によるヘム代謝反応の詳細を検討中である。

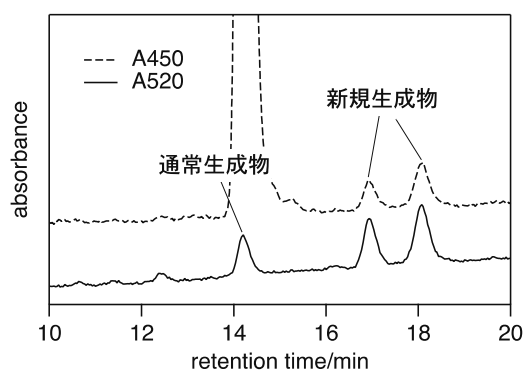


図3 新規ヘム代謝産物の検出

### 3. 新型ヘム分解酵素に関する研究

HO はほ乳類を中心に多くの生物に幅広く分布しており、そのほとんどは類似のアミノ酸配列・立体構造を有している。しかし近年、一部の細菌には全く構造の異なるヘム分解酵素群 (IsdG 型および HugZ 型) が存在し、細菌の宿主への感染や病原性発現などにおいて重要な働きをしていることが示された。我々はこれら新型ヘム分解酵素の構造および反応解析にも取り組んでいる。

結核菌における IsdG 型酵素“MhuD”については、昨年までに従来型 HO や他の IsdG 型酵素とは異なるヘム代謝産物を与えることを見いだし、本年は主に新規生成物の構造決定に取り組んだ。高分解能での質量分析によって新規生成物の組成式は  $C_{34}H_{34}N_4O_7$  と予想され、鉄イオンの遊離と3つの酸素原子の導入も確認された。また、組成式から予想されるとおり、MhuD によるヘム分解時には CO が生成していないことも明らかとなった。CO 放出を伴わないヘム分解の報告例はなく、MhuD の特異なヘム分解機構に興味を持たれる。新規生成物の化学構造は、MS/MS 解析の結果も合わせると図4のように予想され、新規生成物の大量調製・NMR による最終的な構造決定を進めている。

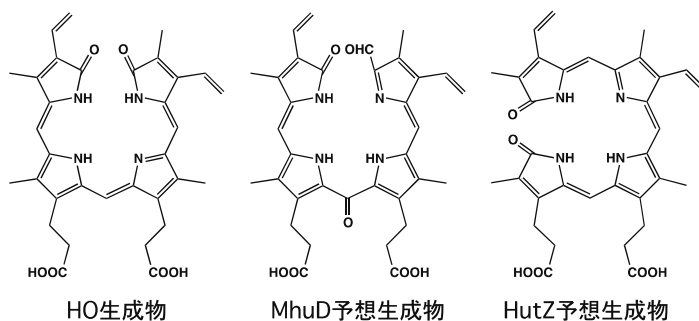


図4 ヘム分解産物の構造比較

一方、コレラ菌における HugZ 型酵素

"HutZ"については、本年から基礎的な反応解析に着手した。種々の反応解析の結果、HutZ はヘム分解活性を有することが示され、その生成物は HO とは開環部位が異なるビリベルジン(図4)であることが示唆された。HutZ の構造は HO とは大きく異なるが、ヘム分解中間体としてベルドヘムが生成するなど、その反応機構は HO と類似していると考えられる。

これら細菌特有のヘム分解酵素の生成物・反応機構などを明らかにすることで、新規抗菌剤の開発などが期待されるとともに、結核菌などが特殊なヘム代謝産物を作り出す理由の解明にも興味を持たれる。

**【研究活動報告】 生物分子機能計測研究分野** (2011. 1~2011. 12)

教授：石島 秋彦

助 教：井上 裕一, 福岡 創

研 究 生：岡田 健(～2011.4), 佐藤 政秋

大学院生：佐川 貴志, 松 鷹宏(～2011.3), 相澤 弘康(～2011.3),  
菊地 由宇(～2011.3), 清水 孝浩(～2011.3), 山崎 充,  
中嶋 瑞樹, 永田 光範

本研究分野では、生体分子モーターの動作メカニズムについて研究活動を行っている。2011 年の研究活動としては、以下のように概括される。

**1. 大腸菌内複数べん毛モーターの回転の同時計測による細胞内情報伝達の様子の計測**

大腸菌、ビブリオ菌などのバクテリアは外界の環境を極に存在する受容体で受け取り、その情報を細胞内で伝達し、モーターに伝える。この情報により、モーターは時計回り(CW), 反時計回り(CCW)と回転方向を切り替えて、好ましい環境に向かっていく(走性)。大腸菌は CCW の回転の際に直進運動を行い、忌避物質が結合すると、細胞内の CheY タンパク質がリン酸化し(CheY-P)、このリン酸化 CheY がモーター基部位に結合することによりモーターの回転が逆転する。現在までに、この情報伝達に関与するタンパク質の同定、その細胞内における局在などが研究されてきたが、どのような経路・手段で情報伝達物質が細胞内を伝わっていくのか、モーターはどのようにして回転方向を変換するのか、などの疑問は未だ解決していない。

我々は1細胞内における複数のモーターの回転を同時に計測することにより、この謎を明らかにしようとしている。複数のモーターの回転の同時計測には、従来の4分割フォトダイオードではなく、ハイスピードカメラを用いた。モーターフィラメント部に直径 0.5 ミクロンのビーズを固定し、この位相差像からの重心位置を求め、その変化量から角速度を計算した。またレセプターの局在を確かめるために、情報伝達に関与するタンパク質の一つである、CheW に GFP を融合させた。その結果、複数のモーターの回転方向の変換のタイミングは同調することを明らかにした。さらに、詳細を調べるために相互相関解析を行った。その結果、明らかなピークを示し、さらにそのピークは 100ms 程度の時間遅れを示した。この時間遅れとモーター間との関係を調べたところ、モーター間の距離が大きくなるにつれ、時間遅れが大きくなることを示した。この結果は、レセプターからのシグナルが細胞間を拡散などで伝わり、レセプターに近いモーターの方が早く伝わることによる時間遅れであることを示している。これらの結果は、5 月に *Biophysical Journal* に掲載された。

さらに、CheZ の局在の影響を確認するために CheZ がアンカーされている CheAshort を欠損した菌体での実験を行った。その結果、相関は認められ、距離依存性も通常の菌体と相違なかった。しかし、回転の詳細を解析してみると、CCW→CW においては相関の時間遅れが距離依存性が認められたが、CW→CCW においては距離依存性が認められなかった。これは、細胞内の拡散現象のシミュレーションと一致した。現在、CheZ の生理的意味についても確認している。

**2. ケージド化合物を用いた大腸菌細胞伝達の様子の計測**

大腸菌がいかんして外界の刺激に反応するかを調べるために、局所的刺激による応答の計測を行うために、ケージド化合物、活性化用レーザーなどの導入を試みている。現時点では周囲の溶液の状態を変化させたと

きのモーターの回転の様子を計測しているところである。誘引物質であるセリン、忌避物質であるバリン、ロイシン、ニッケルなどを加えたときの回転の応答を計測した。さらにケージド化合物を導入し、一様に照射した場合レーザーにより局所的に短時間に照射した場合などを行っている。

さらに、レーザー照射のタイミングを自動化するプログラムを開発し、回転変換から 60ms 後にレーザーを照射するシステムを構築した。現在、単一ビーズ、ダブルビーズでの研究を行っている。

### 3. バクテリアべん毛モーターの温度依存性と固定子の結合・解離

バクテリアべん毛モーターの回転の温度依存性は、12℃から 40℃まで(回転速度,発生トルクは温度に依存して上昇した。しかし、40℃以上では回転速度,発生トルクはほぼ0まで減少した。これは非可逆的な現象(変性など)ではなく、温度を下げると再び復活し、さらにこのサイクルを複数回繰り返すことが可能であることがわかった。その立ち上がり過程を詳細に調べると、ステップ状に上昇していることがわかり、そのステップの大きさは最大トルクから換算すると 11 となる。この 11 という値は固定子の数と一致する。つまり、温度上昇により固定子がモーターが可逆的に解離することを意味している。

さらに、細胞の膜電位、細胞内濃度の温度依存性も Oxford 大の Richard Berry 研との共同研究で明らかにしている。これらの現象を説明するモデルを現在構築中である。

### 4. 褐色脂肪細胞を用いた熱計測システム

褐色脂肪細胞はほ乳類において体温維持など重要な役割を示す。この詳細については、その解剖学的、生理的には研究されてきたが、1細胞レベルの研究はまだ進んでいない。我々はまず褐色脂肪細胞の調整からはじめて、活性を保った細胞の調整方法の確立を行った。次に、刺激ホルモンであるノルエピネフリンを加えた際の酸素消費量の変化を計測した。その結果、ノルエピネフリンを加えて数分後に酸素消費が上昇し、10分程度で収まった。また、断熱状態における細胞溶液の温度変化を計測したところ、0.2 度程度の溶液の温度上昇を計測できた。この温度上昇からの 1 細胞の発熱量は過去に発表されている値とほぼ同一であった。さらに1細胞レベルでの熱計測を行うために、共同研究により、バイメタル型カンチレバーを用いた計測を行った。その結果、ホルモン刺激後に一過性のカンチレバーの変位を計測することができた。ホルモンなしでの溶液交換ではそのような刺激がないことから、褐色脂肪細胞による発熱であることを示唆している。

さらに、長時間計測により、細胞による発熱現象とその減少をとらえることに成功した。この現象を単純な化学反応式で説明することに成功し、各速度定数を見積もることができた。

### 5. CNT 上の生体分子の局所加熱による運動解析

CNT 上にミオシン分子を固定し、その上を相互作用して運動するアクチン分子の運動を解析した。その結果運動再構成系と同様の滑り速度を実現することに成功した。さらに、CNT 端点にレーザーを局所的に励起し、その際のアクチン分子の運動を計測した。その結果レーザー照射中にアクチン分子の滑り速度が上昇し、レーザー照射をやめると、滑り速度が元に戻った。この結果は、レーザーによる CNT の加熱、活性化が CNT 表面のミオシン分子に伝導され、活性化されたことを示唆する。現在は、データ数を増やし、レーザー限からの距離依存性などを検討中である。

## 【研究活動報告】 生命分子ダイナミクス研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：高橋 聡

准 教 授：佐上 博

助 教：鎌形 清人

博士研究員：小井川 浩之

大 学 院 生：安藤 詞音，板橋 裕直，川口 敏史，斉藤 翔，  
鈴木 雄太，高橋 聖弥，田部 真吾，渡辺 優

本研究分野ではタンパク質の構造と機能を物理化学の立場から理解し、将来の応用研究に役立てることを目的とした研究活動を継続している。2011 年の研究活動は以下のように概括される。

### 1. 長時間一分子観察によるシトクロム *c* の自由エネルギー地形の解析

タンパク質は、生物が生きるために必要なさまざまな機能を担う究極のナノ機能性分子である。本研究分野では、タンパク質が変性した状態から折り畳まれる過程や、タンパク質が機能を発揮する過程を一分子レベルで観察する実験方法の開発と応用を進めている。昨年度までの研究で、タンパク質を光学基板に固定せずに一分子レベルで長時間観察するための新しい手法であるフロー・ストップ法を開発した。

今年度はフロー・ストップ法により、細菌由来のシトクロム *c* と呼ばれるタンパク質の変性状態について一分子時系列測定を行い、変性状態の自由エネルギー地形を解析した。シトクロム *c* は、ペプチド鎖に共有結合したヘムを補欠分子族として持つ蛋白質である。この試料（ホロ型試料）に蛍光色素をラベルした。さらに、変性状態における時系列データを観測し、北海道大学の小松崎教授らが開発した LES 法によって解析した。その結果、変性状態の中に三つの副状態が含まれており、副状態間で互いに遷移することを明らかにした。副状態の分子数を比較することで、状態間の自由エネルギー差を見積もることができる。さらに、副状態間の遷移数は微視的釣り合いの条件を満たしており、遷移状態エネルギーを見積もることもできた。以上の解析を基にして、シトクロム *c* の変性状態における自由エネルギー地形をはじめて描くことが可能になった（図 1 上）。

同じ観測を、ヘムを持たないアポ型のシトクロム *c* についても行い、ヘムの有無がエネルギー地形に与える効果を検討した。色素をラベルしたシトクロム *c* から選択的にヘムを取り除いた試料を用意し、一分子観測とデータの LES 解析を行った。その結果、ヘムを取り除いたにも関わらず、ホロ型と類似する三つの副状態が異なる頻度分布で観察された（図 1 下）。ホロ型とアポ型で類似した副状態が得られた結果から、ヘムの配位構造の違いにより副状態が生じたのではないことが結論できる。また、別の細菌由来のシトクロム *c* についても、類似した副状態が得られている。以上の比較は、主鎖構造が異なる三つの副状態がシトクロム *c* の変性状態内に共通して存在することを示唆する。

以上のように、一分子蛍光観察を用いることで、変性状態のタンパク質の特性を解析することが可能になった。

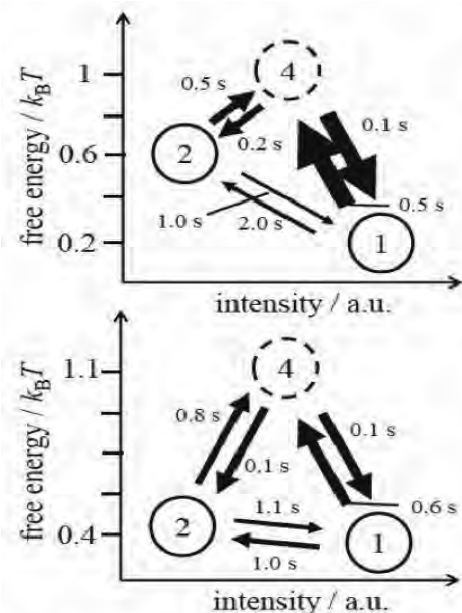


図 1: シトクロム *c* の変性状態における自由エネルギー地形。上段がホロ型。下段はアポ型について得られた結果を示す。

## 2. フローストッパ法を使った一分子蛍光と拡散の同時計測法の開発

フロー・ストップ法の新たな応用として、 $\beta$ -ラクトグロブリン ( $\beta$ -LG) の並進拡散運動と蛍光強度の同時観察を行った。 $\beta$ -LG は、バレル構造を持つタンパク質であり、複数の中間体を経由する複雑な折り畳み経路を示すことが知られている。このタンパク質に色素をラベルし、一分子から発せられる蛍光強度と分子位置の同時測定を行った。その結果、変性状態の蛍光強度に二つの分布が存在することに対応して、それぞれの分布では拡散定数に差があることが確認された。すなわち、 $\beta$ -LG の変性状態の中に、拡散定数の小さな広がった状態と、比較的コンパクトで拡散定数の大きな状態の二つが存在する。このように、分子の形状を反映する拡散定数を一分子レベルにおいて観測し、分子の状態を分離することが可能になった。

## 3. 一分子蛍光観察の観測時間を伸ばす添加剤の開発

一分子蛍光観察を行う場合に、蛍光色素の安定性が重要である。特に、色素が反応性の高い励起三重項状態に転換した場合に、速やかに基底状態に戻すことを目的とした添加剤が開発され、一分子観察に応用されている。本研究分野では、従来の添加剤とは異なる発想による新規添加剤の開発を行った。すなわち、溶液中の溶存酸素を励起三重項状態の効果的なクエンチャーとして用いた後に、結果として生じる一重項酸素を添加剤によりトラップする。30 種類以上の化合物を検討した結果として、9-アントラセンカルボン酸が蛍光色素の寿命を大きく伸ばすことを発見した。さらに、9-アントラセンカルボン酸の作用機構が一重項酸素のトラップであることを確認した。

## 4. 30ms の時間分解能を有する高速一分子観察装置の開発

一分子蛍光観察の時間分解能を向上させるための独自の手法として、ラインフォーカス型の共焦点顕微鏡を開発してきた。従来の点焦点型の共焦点顕微鏡を使う場合、一つの蛍光色素が単位時間内に発する蛍光光子数に限りがあるため、一ミリ秒以下の短時間分解能の観測は難しいと考えられていた。我々は、溶存酸素の存在下で試料を流しながら一分子観察を行うと、飽和現象が起きにくく一桁以上の時間分解能の向上が可能であることを見いだした。現在の最速の時間分解能は 30  $\mu$ s である。さらに、二色分光観測を可能にした。

この装置を用いることで、シトクロム *c*、プロテイン A、マルトース結合タンパク質などのダイナミクスの観測を行った。シトクロム *c* の場合、試料が数十マイクロ秒から数ミリ秒程度の時間スケールで激しく構造変化を行う様子が観察された。得られたデータは、シトクロム *c* の変性状態における自由エネルギー空間が細かい凹凸を持つことを示唆している。一方で、変性状態におけるプロテイン A の場合は、高時間分解能の観測にも関わらず蛍光信号の時間変化はあまり観測されなかった。この結果は、シトクロム *c* に比べて構造が単純なプロテイン A の場合には、エネルギー地形が滑らかであることを示している。さらに、マルトース結合タンパク質について、基質であるマルトースが結合する過程を観察したところ、このタンパク質は比較的大きな構造の不均一性を示しながらも、効率的に基質の結合を行うことを見いだした。

以上のように、一分子観察装置を用いて、さまざまなタンパク質についての時系列データを取得することが可能になった。さらに、LES 解析を使って時系列データを分析することで、蛋白質ごとに異なる性質と共通する性質についての議論が可能になった。このような観測をさらに継続し発展させる予定である。

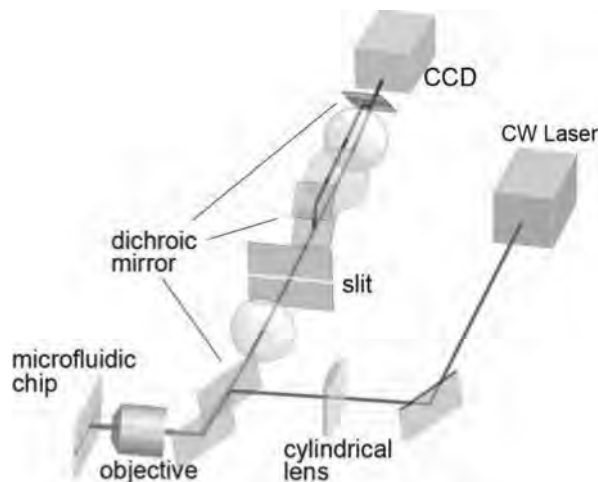


図2: ラインフォーカス型共焦点顕微鏡の構成図。

## 【研究活動報告】

## 高純度材料研究分野 (2011.1~2011.12)

教 授:一色 実  
准 教 授:三村 耕司  
助 教:打越 雅仁  
受託研究員:金原 正典  
博士研究員:裴 俊佑, 藤田 健資  
大 学 院 生:青山 伝, 宮脇 大, 長原 匡祐, 佐藤 俊介,  
金子 祐太

本研究分野では、超高純度素材作製のための精製手法およびプロセスの開発、高純度素材の特性解明と不純物の与える影響の解明等について研究を行っている。H23年の研究は以下のように概括される

**1. イオン交換法による金属の高純度化に関する研究**

近年の半導体電子産業において、高純度金属の役割は益々高まってきている。高純度金属の製造手段として湿式による精製法は重要であり、本研究分野では特にカラム法を用いたイオン交換法に着目し、系統的研究を行っている。イオン交換精製法は溶液からの各イオン種のイオン交換樹脂への吸着・脱離に基づき、その分配比の差を利用し、カラム法を用いたクロマトグラフ的分離を行う。その効果については、実操業への応用を視野に入れ、精製効率と回収率の向上を目的に多段カラム法を開発し、実証試験を行っている。本年はHfの陰イオン交換精製法によるZr分離の実証試験を行った。

昨年度までにラボスケール試験で確立した多段カラム陰イオン交換精製工程を用いて、市販金属Hf(Zr含有濃度10000mass ppm)を塩化したものを原材料として実証試験を実施した。精製したHfCl<sub>4</sub>-HCl溶液からHfO<sub>2</sub>を抽出し、精製前後でのZr濃度を比較した。精製後のHfO<sub>2</sub>中のZr濃度(対Hf比)は70mass ppmであり、ラボスケール試験で得られた除去比100と同等の値を示した(除去比100の場合、不純物を100分の1に減らす事が出来る)。多段カラム陰イオン交換精製法は非常に有用であり、Zr濃度がこれまでで最低の高純度HfO<sub>2</sub>が得られた。

**2. 特殊溶解精製法(HPAM, EBM)による高融点金属の高純度精製**

ULSIなど高機能デバイスの製造・開発には、高融点金属への需要も多く、その際には不純物を極低減化した高純度金属が求められる。溶解時の蒸気圧が低い高融点金属の高純度精製法としては、水素プラズマ溶解(HPAM)や電子ビーム溶解(EBM)が有用と期待される。HPAMは、大気圧下での溶解法であるにも関わらず、EBMなど高真空溶解と同様に蒸気圧の高い金属不純物の蒸発除去及び脱酸等が可能である。今回はMoを対象に、HPAMとEBMによる溶解精製を実施し、両法の精製効果等を比較検討した。

市販Mo(>99.9%)を原料に、小型プラズマアーク溶解炉により約20gを溶解精製した。プラズマ生成ガスにはAr及び1~50%H<sub>2</sub>+Arを用い、不純物除去に対する水素量および溶解時間の影響を検討した。同様に小型電子ビーム溶解炉を用い、Mo(約20g)のEBMを行った。溶解前後のMo分析には、GDMS及び不活性ガス溶融法、酸素ガス燃焼法等を用い、ほぼ全不純物元素の低減化挙動を調べた。

HPAMではプラズマガス水素量が5%以上で良好な精製効果が発現し、精製効果は水素量増加に伴い向上したが、何故か30%H<sub>2</sub>程度が最も良好であった。具体的には、Moに比べ蒸気圧が高い多くの金属不純物(Fe, Ni, Cr, Zn, Mn等)が1 mass ppm以下にまで蒸発除去され、また脱酸効果も認められた。ただし、蒸気圧が低いW等は除去されなかった。結果として、原料Moの合計不純物濃度(O, N, C, Wを除く)約150 mass ppmは、30%H<sub>2</sub>+Ar、溶解時間20分で5 mass ppm以下にまで減じられた。一方、EBMでも同等な精製結果

が認められたが、顕著なMo蒸発損失が生じ、溶解時間20分でMo収率<50%の相当に低い結果が得られた。それに伴い蒸発除去されないW等の増加が見られた。これに対し、HPAMではMo蒸発損失は小さく、Mo収率は98%以上と良好で、効率的な溶解精製法であることが確認された。

また、EBMによる金属Vの脱酸効果を検討した。市販V(酸素濃度1.4mass%)約30gを原料に、EBM(30kV, 0.25A)を行った結果、酸素濃度は溶解時間10分で0.63 mass%、20分で0.36 mass%に低減し、良好な脱酸が認められた。現在、酸素濃度の低減による金属Vの水素吸蔵特性向上に関する研究を産総研と共同で行っている。なお次年度は、HPAMによるVの脱酸を検討したい。

### 3. 高純度金属の機械的特性

金属を高純度化すると、従来とは全く異なる挙動を示す事が知られている。これは本来の特性が現れたととらえるべきであり、本来の特性を明らかにする事は、現在とは全く異なる新たな材料開発の発展につながる。室温付近で特に純度に敏感な特性として、機械的特性、耐酸化特性がある。

本年度は、体心立方晶である高純度Feの機械的特性について、主に陽電子寿命測定法を用い、焼鈍前後及び塑性変形による格子欠陥の形成について測定を行った。焼鈍により結晶粒が大きく成長した箇所では、その他の箇所に比べ陽電子平均寿命が10ps程度長くなり、転位や空孔が多く残っていると考えられる。電子線後方散乱回折(EBSD)による局所方位差分布の結果も陽電子寿命測定の結果を支持している。また、破断部付近では、空孔が10個以上集積した空孔クラスターの存在が示唆された。次年度以降、さらに詳細な解析、また他の結晶系の高純度金属に関する研究を実施予定である。

### 4. 高品位シリサイド半導体単結晶の作製

従来の半導体材料(GaAs, InGaAs, InP, PbS等)は希少金属や有害重金属を構成元素とする。今後持続可能な社会を目指す上で、その代替材料の開発は必須である。我々は資源量が豊富で、環境負荷の少ないシリサイド系半導体の開発を進めている。本年度は、赤外検出器として期待される $\text{MnSi}_{1.75}$ と $\text{Mg}_2\text{Si}$ 単結晶を高純度原材料を用いて作製し、育成した単結晶の結晶性や不純物量について評価した。

**(a) 化学気相輸送法による $\text{MnSi}_{1.75}$ 単結晶の作製：** $\text{MnSi}_{1.75}$ は理論予想値約0.8eVのバンドギャップを持つ半導体である。 $\text{MnSi}_{1.75}$ に近い $\text{MnSi}_{1.733}$ の作製例が報告されているが、理論計算から、この組成では半導体とはならない。従来  $\text{MnSi}_{1.75}$  組成の単結晶を安定して作製する事は困難であった。そこで、本研究では、化学気相輸送法による結晶成長時に、気相中の化学種の分圧を制御する事で、安定して $\text{MnSi}_{1.75}$ を成長させる方法を確認した。次年度以降、得られた結晶の光学特性等について評価を行う。

**(b) 垂直ブリッジマン法による $\text{Mg}_2\text{Si}$ 単結晶の作製：**高純度Mg(公称純度5N)と高純度Si(公称純度10N)を原料に作製した $\text{Mg}_2\text{Si}$ 結晶では、これまでで最低のキャリア濃度を示した。原料の高純度Mgには、Al、S、Cl、Zn、Pb等のドナー性不純物が0.1mass ppm以上含まれており、これら不純物の低減が更なるキャリア濃度の低減につながると期待される。

### 5. 金属の低温酸化に関する研究

In-situ分光エリプソメトリー法を用い、CuやNiなど高純度金属単結晶の低温酸化挙動を解析した。これまで酸化速度則の酸化膜厚依存性、酸化速度の結晶方位依存性等を明らかにしてきた。また、CuやNiなどp型酸化物とZnやMgなどのn型酸化物を形成する場合で、酸化速度則が異なることを明らかにした。さらに結晶方位と酸化速度の関係は、酸化膜と金属間の整合性を考慮することで解明した。

本年度は、従来の理論と本研究結果を比較することで、低温酸化の研究において広く適応されているカブレモット理論やユースリッヒ理論の欠点を明らかにした。そこで新しいモデルを構築し、従来の理論では説明できなかった金属の低温酸化挙動を説明可能にした。

## 【研究活動報告】 金属機能設計研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授： 蔡 安邦  
 准 教 授： 亀岡 聡  
 助 教： 藤田 伸尚  
 技 官： 大橋 諭  
 大 学 院 生： M2: 高野 光, 宮本 勘史, 村戸 俊介  
                   M1: 小野寺 中, 田中 怜, 若林 慧  
 GCOE フェロー： 田邊 豊和(～2011.8.)

4 月より研究室配属を希望した大学院前期2年課程(工学研究科 材料システム工学専攻)小野寺中、田中怜、若林慧の3人を受け入れ、研究活動することとした。また、9 月に GCOE フェロー田邊豊和が物質・材料研究機構に転出した。本研究分野における 2011 年の活動を概括すると以下の通りである。

### 1. 準結晶/ $\alpha$ -Mg 相の共晶組織と方位関係

Mg-Cd-Yb 系においては準結晶相と $\alpha$ -Mg 相(以下 Mg 相)が二相共存する領域がある。本研究では EPMA による組織観察および組成分析並びに DTA による熱分析から両相の相形成について調査した。

$\text{Mg}_{(100-4x)}\text{Cd}_{3x}\text{Yb}_x$  ( $x=1\sim 12$ )における熱分析の結果、準結晶相と Mg 相の擬二元状態図は共晶型であり、共晶組成および共晶温度は  $\text{Mg}_{68}\text{Cd}_{24}\text{Yb}_8$ 、約  $462^\circ\text{C}$ と推定される。

共晶点近傍の  $\text{Mg}_{72}\text{Cd}_{20}\text{Yb}_8$  合金では、ラメラ組織と柱状組織の複合組織が観察された。柱状組織の領域(図 1)では  $1\ \mu\text{m}$  程度の Mg 相(黒色)が準結晶相(グレー)中に規則的に分布している。6 回対称の配置が主であるが、一部に 5 回対称に配置した部分なども見られる。Mg 相はそれぞれの方角が揃っており、Mg 相の c 軸と周辺の準結晶相の 2 回軸は並行に近い(TEM 観察より)。

一方、Mg 相近傍の  $\text{Mg}_{96}\text{Cd}_3\text{Yb}$  合金では、Mg 母相中に準結晶粒の析出が観察された。高分解能 TEM による観察の結果、準結晶粒と Mg 相の界面は非常に滑らかであり、両相による安定な界面が形成されている。また、Mg 相の a 軸と準結晶相の 5 回軸並びに Mg 相の c 軸と準結晶相の 2 回軸がそれぞれ並行であるなど、一定の方位関係が見られた。両相は XRD パターンにおいても近接するピークが複数見られることから、原子面間隔の共通性および方位関係が共晶組織を形成する一因であると考察される。

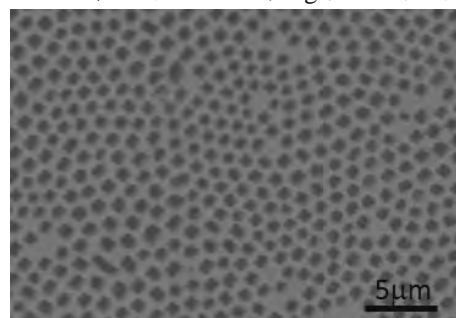


図 1  $\text{Mg}_{72}\text{Cd}_{20}\text{Yb}_8$  の反射電子像。

### 2. Mg 合金を前駆体としたポーラス Au の調製と触媒特性

ラネー触媒に代表されるようにアルカリや酸で溶出する卑な金属 A と、溶出し難く触媒作用を有する貴な金属 B を組み合わせた合金を前駆体とし、浸食剤(アルカリや酸)により金属 A のみを選択的に溶出(リーチング)させる触媒調製法が知られている。これまで、前駆体となる合金には金属 A として主に Al が用いられてきた。しかし、Al 合金をリーチングする場合、合金中に Al を 60at.% 以上含んでいないと Al が抜けきらずリーチングが不完全になり、触媒特性(含解釈)に影響が出てしまう欠点がある。そこで、当研究室では Al に比べ溶出度が高く残留率が低いと期待できる Mg に着目し Mg 合金を前駆体としてリーチング処理を行い残留 Mg ゼロのものでの触媒特性を検討した。

触媒前駆体として種々の Mg-Au 系金属間化合物( $\text{Mg}_3\text{Au}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Au}$ ,  $\text{MgAu}$ )を用い、前駆体構造やリーチング条件などの触媒特性に及ぼす影響を調べた。その結果、Mg の溶出率は前駆体の構造よりも Mg 組成に依存し、特に  $\text{Mg}_3\text{Au}$  では Mg を完全に溶出できることがわかった。一方、合金中の Mg を完全にリーチングして作製したバルク型ポーラス Au において高い CO 酸化能が発現することを見出した。この結果で興味深い点は Au 触媒の活性発現には Au のナノ粒子化( $\sim 3\ \text{nm}$ )あるいは Au ナノ粒子と酸化物担体間の接合界面の存在が必要十分条件であるという従来の認識では理解できない点である。しかも、この高い CO 酸化能は単純にポーラス化による表面積の増大効果だけでは説明できない。そこで、放射光を用いた X 線粉末回折測定(NIMS ビームライン(BL15XU) @Spring-8)を行ったところ、このポーラス Au はサイズの的にはほぼバルクと見なせる( $\sim 100\ \text{nm}$ )にもかかわらず Au(fcc)回折ピークのブロード化と高角側へのシフトが観測された(図 2)。この測定結果から、Au はポーラス化されたことで特異なバルク(微結晶粒子化と不均一歪み)と表面(ステップ、エッジなどの配位不飽和な活性 Au 原子サイト)構造を形成し高い触媒能を発現したと解釈した。



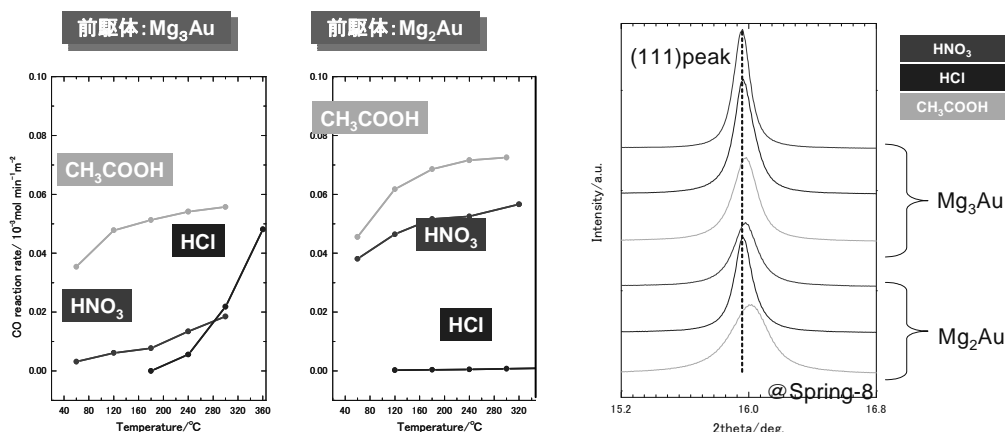


図2 各種 Mg-Au 合金を前駆物質としたポーラスAuのCO酸化特性と放射光を用いたXRDパターン

### 3. アルミ基F型正二十面体準結晶に対する新しい近似結晶の創製及びその構造解析

F型正二十面体準結晶  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{TM}_{10}$  (TM=Mn, Re 等の遷移金属) は、準結晶研究の初期(1990年)に発見され、これまでにその構造的特性や物性に関する多くの研究が行われて来た。しかし、その詳細な構造特性は依然として十分に解明されていない。構造解明が一筋縄ではいかない理由として、基本構造単位としてのクラスタの不確実性を挙げることが出来る。通常、準結晶を構成するクラスタを同定する為には、同じクラスタを含む近似結晶の構造解析を行うことが不可欠である。しかし、 $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{TM}_{10}$  は準結晶としての相安定性が非常に高い半面、その組成近傍における良質の近似結晶の作製条件が知られておらず、クラスタに関する十分な知見を得ることが出来ない状況にあった。

本年、我々は  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{TM}_{10}$  の組成近傍における安定な近似結晶の作製条件の探索を行い、TMとしてFeとCrを最適比で混合した場合に準結晶に非常に近い組成を持つ近似結晶が生成することを発見した。粉末X線回折及び電子線回折の結果、この近似結晶が約  $40.5 \text{ \AA}$  の格子定数を持つ立方晶であることが判明し、さらに  $100 \mu\text{m}$  以上の大きさを持つ切頂八面体の単結晶粒子を形成していることから、非常に高い熱安定性を持つ良質の近似結晶であることが分かった。そこで、この試料を用いて単結晶X線回折による結晶構造解析を行い原子配列の詳細な決定を行ったところ、二種類のクラスタ[図3(a)]が高密度に単位胞を充填した複雑な結晶構造[図3(b)]が得られた。この結晶構造は、従来報告されている近似結晶に比べてかなり複雑である。しかし、クラスタの中心を抜き出した格子[図3(c)]は、カノニカルセルと呼ばれる4種類の多面体[図3(d)]によるタイル張りの頂点に対応し、非常に美しい数理的な構造を内包している。このタイル張りは、準周期に対する  $3/2$  有理近似の  $2 \times 2 \times 2$  倍の超構造に対応する。本研究で解明した結晶構造には、 $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{TM}_{10}$  準結晶を構成するクラスタ、クラスタ間の基本的な結合様式、さらにクラスタの配列形態に関する重要な情報が含まれている。今後得られた知見を応用し、F型準結晶のより精密な構造解明を進める予定である。

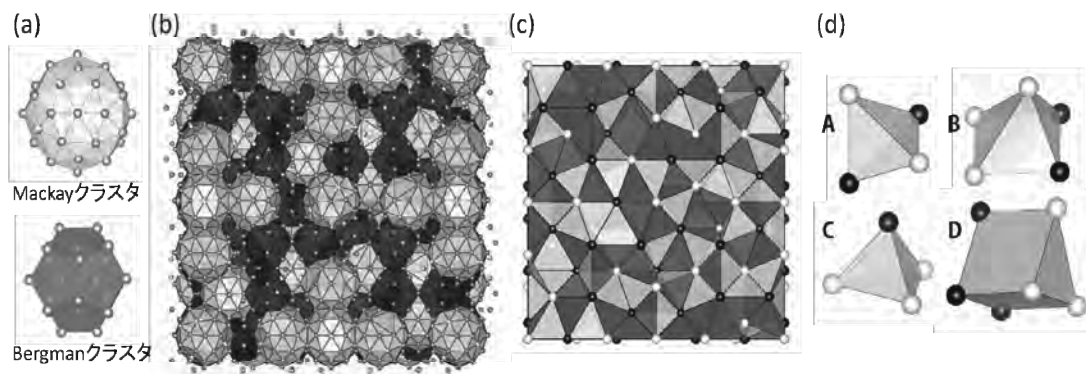


図3:(a) 二種類の基本クラスタ。(b) b軸方向から見た単位胞内のクラスタのパッキング。単位胞当りのクラスタの数は、Mackay クラスタが128個、Bergman クラスタが136個である。(c)クラスタの中心座標を与えるカノニカルセルタイル張り(b軸方向から見た図)。(d)四種類のカノニカルセル。(c)及び(d)において、白球と黒球は二種類のクラスタの中心に対応する。

## 【研究活動報告】 環境無機材料化学研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：佐藤 次雄

准 教 授：殷 澍

助 教：末廣 隆之

産学連携研究員：董 強

客員研究員：黄昀昉、王茗、Kedsarin Primksa

大 学 院 生：李 慧慧、果 崇申、後藤 武弘、木村 健志、田中みゆき  
安藤 嘉彦、牛坊 文洋、登内 駿介、佐藤 雄一、  
肴倉 太郎

学 部 学 生：阿部 健太郎、安達 陽平

特別研究生：黄 利君

特別訪問研修生：Le Thi Hang

研究所研究生：呉 暁勇

ソフト化学反応によるセラミックスのパノスコピック（階層的）形態制御と環境調和機能の高度発現について研究しており、特に、高温の水やアルコール等を反応溶媒とするソルボサーマル反応によるセラミックスのパノスコピック形態制御とその工学的応用に関する研究を行っている。

### 1. セリアのパノスコピック形態制御とマルチ機能

(1) 紫外線遮蔽機能：酸化チタンや酸化亜鉛に替わる安全・安心・高性能無機系紫外線遮蔽剤の開発を目的として、ソルボサーマル反応によるセリアの階層形態制御について検討した。酸化セリウムナノ粒子は光触媒活性が低く、可視光透明性に優れた紫外線遮蔽剤として既に利用されているが、凝集しやすく使用感の改善のため板状ミクロン粒子との複合化が必要であった。酸化セリウムの形態制御を行い、サブミクロンとミクロンサイズレベルの単分散板状粒子を作製、使用することによって、酸化セリウム単一組成で、優れた使用感、高い光沢性、紫外線遮蔽性能など複合したマルチ機能性を示すことを明らかにした。このようなマルチ機能性を有するセリアマイクロ粒子は新規化粧品としての応用が期待される。

(2) 排ガス浄化機能：セリアは優れた酸素貯蔵能（OSC）を有することから、自動車排ガス浄化用三元触媒の助触媒として利用されているが、更なる触媒能の向上が望まれていることから、ソルボサーマル反応によるセリア基複合金属酸化物ナノ粒子の合成とOSCについて検討した。セリアに $\text{Ce}^{4+}$ よりイオンサイズの小さな金属イオンの固溶により、OSCの向上が可能であり、特に $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 等と $\text{Zr}^{4+}$ をコドーピングした $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{M}_y\text{O}_{2-\delta}$ （ $\text{M}=\text{Sn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Co}$ 等）複合金属酸化物が優れたOSCと耐熱性を有することを明らかにした。

### 2. $\text{M}_x\text{WO}_3$ （ $\text{M}=\text{Cs}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ ）ナノ粒子の合成と赤外線遮蔽特性

省資源や省エネルギー、快適空間創製等の観点から、可視光透明性に優れた赤外線遮蔽材料が求められている。タングステンブロンズ型 $\text{M}_x\text{WO}_3$ （ $x=0.33$ ）は、自由電子密度が高く、赤外線遮蔽材料・透明導電性材料としての応用が期待される。我々は、エタノール酢酸混合溶媒のエステル化反応により放出される水の量及び放出速度を制御することができるWater Controlled-Release Process（*WCPR*）を開発し、 $\text{WO}_3$ に様々なアルカリ金属をドーピングした $\text{M}_x\text{WO}_3$ （ $\text{M}=\text{Cs}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ ）やタングステン酸化物

$\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  ナノ粒子を合成し、化学組成や粒子のサイズ・形態・分散状態を精密に制御し、可視光透明性と赤外線遮蔽能の優れた薄膜の合成に成功した。

### 3. ZnOの形態制御と物理化学特性

尿素やヘキサメチレンテトラミン等の高温水溶液中に於ける加水分解反応を利用する均一沈殿反応によって、形態の制御された種々の金属水酸化物や炭酸塩粒子を効率よく合成でき、更にそれを熱処理することにより、前駆体の形態が保持された酸化物を合成できることを明らかにした。この手法によって、球状、ロッド状、板状、ナノスクリュー、花卉状などユニークな形態を有するZnO粒子の合成法を開発した。また、ソルボサーマル反応により合成した均一な球状単分散ZnO粒子が、高い透明性、UVカット効果および優れたソフトフォーカス性（シワ隠し効果）を示すことを明らかにし、新規化粧品として応用可能であることを示した。さらに、酸化亜鉛粒子に導電性を付与させるため、Al、Mn、Ga等のドーパントの添加効果を検討し、2atm%のGaをドーブした酸化亜鉛において、 $5.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の低い圧粉抵抗と、80%以上の薄膜透明性を実現し、透明導電性材料としての可能性を示した。

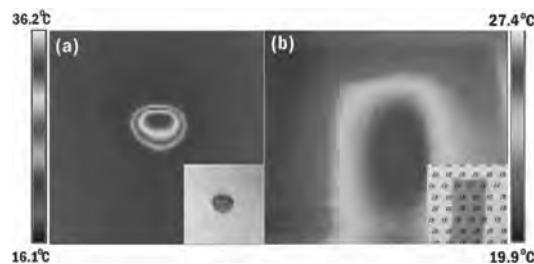


Figure: Thermographic images of the samples irradiated by a 50 W halogen lamp for 5 s.

- (a)  $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$  powder,  
 (b)  $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$  film coated on quartz glass.  
 Inset shows the irradiated area.

### 4. 高活性可視光応答性光触媒の合成と環境浄化機能

ソルボサーマル反応により優れた可視光触媒活性を示す窒素ドーブ酸化チタン、窒素ドーブチタン酸ストロンチウム及び $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ナノ粒子の合成法を開発した。また、酸化チタンやチタン酸ストロンチウムに窒素( $\text{N}^3$ )、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ 、 $\text{Nb}^{5+}$ をドーブあるいはコドーブし、バンド構造および格子欠陥濃度を制御することにより、630nmの長波長可視光でも励起可能で、優れた環境浄化能を有する可視光応答性光触媒の合成に成功した。また、高比表面積を有する天然鉱物、酸化鉄微粒子および白金微粒子と複合化し、吸着特性の向上、複合体間の電子移動反応による光励起電子・正孔の再結合抑制により更なる環境浄化機能の向上を実現した。さらに、これらの可視光応答性光触媒と $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}, \text{Nd})$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu}, \text{Dy})$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}, \text{Dy})$ 等の様々な長残光性蛍光体とを複合することによって、光照射停止後も光触媒作用を持続できる蓄光型可視光応答性光触媒システムを構築し、優れた環境浄化機能を示すことを検証した。

### 5. ソルボサーマル反応による鉛フリー圧電材料の合成

ソルボサーマル反応により、粒度分布が狭く結晶性の高い $\text{Li}^+$ ドーブ $\text{BaTiO}_3$ や $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ ナノ粒子を合成し、 $\text{Li}^+$ ドーブ $\text{BaTiO}_3$ が低温焼結可能で、優れた圧電特性を示すことを明らかにした。なお、 $(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})\text{NbO}_3$ については、ち密化が不十分であったことから、放電プラズマ焼結による緻密成形体の作成を行い、新規非鉛圧電材料としての特性評価を行っている。

**【研究活動報告】 機能材料微細制御研究分野 (2011.1~2011.12)**

教 授：鈴木 茂

准 教 授：篠田 弘造

助 教：藤枝 俊

博士研究員：Gadadhar Sahoo, Martin Fabian, Thomas Gaudisson

大 学 院 生：丹野 健徳, Kwon Eui-Pyo, 佐々木 駿二, 福田 健二,  
安田 悠, 福岡 誠之, 宮村 渉, 吉野 絢

本研究グループは、金属を中心にした無機系の物質・材料の機能の発現機構解明や制御等に関する研究課題に取り組んでいる。2011年3月11日の震災直後に、Gadadhar Sahoo、Martin Fabianはそれぞれ母国のインドとスロバキアに帰国した。丹野健徳、Kwon Eui-Pyoは大学院後期課程に、佐々木駿二、福田健二、安田悠は前期課程に在学した。また、4月からは福岡誠之、宮村渉、吉野絢が大学院博士課程前期課程に入学し研究室配属となり、研究に取り組んでいる。その他、6月から8月にかけて日本学術振興会サマープログラムフェロー（兼多元研特別訪問研修生）としてThomas Gaudissonをフランス・パリ第7大学から受け入れた。2011年の活動を概括すると以下の通りである。

**1. 水溶液中における鉄系酸化物の反応過程および構造変化の解析**

水溶液中で形成される鉄系化合物には、水酸化鉄( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )、オキシ水酸化鉄( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ ) 酸化鉄( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )がある。これらの化合物は、水溶液や酸素によって誘起される鉄鋼表面に生成する腐食生成物と密接に関係しているだけでなく、磁性材料等の機能材料の作製においてもその素材として重要である。しかし、それら鉄系化合物の粒子形成条件や環境に応じた構造変化については不明な点が多い。このため、本研究グループでは、これら鉄系化合物形成条件に関する基礎的知見を得るために、反応条件を制御して合成したFe(II)を含むGreen Rust (GR)を室温付近で酸化させたときの変化を、構造解析、形態観察、溶液分析等により調べている。今年度は、これまで合成方法を確認してきたGR(Cl)から $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が生成する反応条件を明らかにするために、固相の構造解析や溶液分析を通じてその酸化（変態）過程に及ぼす反応条件の影響を系統的に調べ、評価した。それらの実験から、水溶液中におけるGR(Cl)から $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子へ構造変化の過程が水溶液の電位等に密接に関係していることを明らかにした。

**2. X線吸収分光を利用した鉄関連物質の局所構造・化学状態解析**

X線吸収スペクトル中の特性吸収端近傍エネルギー領域に現れる微細構造(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)を利用するX線吸収分光法(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)は、多元系化合物中の特定元素原子に関する化学状態や局所環境構造（特定元素原子周囲の原子配列・配置）を知る有用な手法である。これまでXASを用いた金属や酸化物をはじめとする多様な化合物の構造解析を通じ、構造と物性や反応プロセスとの関連に関する研究に取り組んできた。本年度は、化学状態や局所構造が周囲の環境条件に影響を受けることにより変化し、物性と密接に関わる物質を対象に、XASを用いた研究を行った。鉄基合金における合金元素の高温酸化膜形成の初期過程について調べた。X線の吸収量に比例して放射される特性蛍光X線強度の測定により、透過法と同等のX線吸収スペクトルを間接的に得る蛍光収量(Fluorescence-Yield, FY)法は一般的な手法であるが、試料面すれすれのごく低角の出射角で測定すると、蛍光X線計数の角度依存性から試料表面近傍の深さ分解解析が可能となる。この手法は、強力な白色X線源である放射光と高性能二次元検出器の組み合わせで実現する。実験は、放射光実験施設SPring-8のXAS専用ビームラインにおいて実施した。

低酸素分圧雰囲気中で数百℃まで加熱可能な試料セルを作製し、Fe-Cr合金表面に形成される酸化膜中の酸化物相同定および合金元素の化学状態分析を行った。

### 3. 金属・合金ナノ粒子の構造および物性評価

種々の金属および合金のナノ粒子の応用が活発に検討されており、粒径、形態、構造、組成および物性などを制御した粒子合成方法の開発が求められている。本研究グループでは、多価アルコール（ポリオール）を溶媒および還元剤として利用するポリオールプロセスによる粒子合成およびその評価に取り組んでいる。本年度は、ポリオールプロセスによる Ni 塩の還元において析出粒子に及ぼす分散剤添加の効果を X 線回折測定および磁化測定などにより検討した。その結果、分散剤を添加することにより 50 nm 程度の  $\text{Ni}_3\text{C}$  型 hexagonal 構造の Ni 炭化物を単相で単分散合成することに成功した。また、その粒子は低温においてスピングラスと呼ばれる磁気状態を示すことを明らかにした。さらに、軟磁性材料として広く普及している Fe-Ni 合金の微粒子の合成およびその組成制御にも取り組んだ。その結果、Fe および Ni 塩の還元により生成した前駆体粒子に、還元雰囲気中で熱処理を施すことにより Fe-Ni 合金の微粒子が得られることを見出した。また、投入金属塩比などを調整することにより、広い範囲で組成および磁気特性を制御した Fe-Ni 合金微粒子が得られることを示した。

### 4. ベース金属系形状記憶合金の変形における構造変化の解析

ベース金属系合金（Fe 基や Cu 基等）の中には形状記憶効果や超弾性を示す合金があり、実用的な機能性合金として期待されている。これらの合金は一般に多結晶合金であり、外力に対し個々の結晶粒が特徴的な変形挙動を示す。ここでは、超弾性を示す Cu 基合金については、多結晶粒における変形や変態挙動を電子後方散乱回折や放射光マイクロビーム白色 X 線回折により解析した。それらの実験結果から、外部応力に対する分解せん断応力が大きな方位をもつ結晶粒で優先的にマルテンサイト変態が起こることなどを示した。また、微視的な X 線回折による格子面間隔の評価により、変形に伴い多結晶内で特徴的な内部応力が発達することを明らかにした。一方、Fe 基の形状記憶合金については、異なる方位の結晶粒の形状記憶特性の評価や変態の微視的観察から、形状記憶特性を向上させるには結晶方位の制御が重要であることを示した。これらの形状記憶効果や超弾性を示す合金における微視的マルテンサイト変態の挙動に関する知見は、多結晶粒や複合組織からなる合金の力学特性を制御する上で重要な知見と言える。

### 5. Fe 系酸化物微粒子を利用した環境浄化

環境浄化のために、有害な元素や物質をこれまで以上に固定化する技術や吸着する技術が求められている。たとえば、非鉄製錬プロセスにおいては As が生成し水を汚染することがあり、それらを効率的かつ安定に固定化したり吸着したりするプロセスが必要になっている。本研究グループでは、これまで As と Fe から安定な化合物（scorodite）を生成させる過程およびこれを安定に貯蔵するための条件について調べてきた。本年度は、scorodite の安定貯蔵実現のために、各種条件の水溶液中への As の溶出挙動について調べるとともに、その微視的な形態についても調べた。その結果、ほぼ単結晶の scorodite 粒子からの As 溶出量は、ある条件下で非常に低くなることなどを示した。さらに溶液中に残留する低濃度の As を吸着により回収するための吸着材として、粗大なリン酸鉄や scorodite など鉄化合物粒子をアルカリ処理することによりその溶解再析出プロセスを利用した多孔質の酸化鉄粒子合成を試みた。これらの多孔質酸化鉄粒子への As が吸着する挙動を溶液分析等により調べ、その吸着特性も明らかにした。

### 6. 遍歴電子メタ磁性磁気冷凍用材料の化学状態の観測

常磁性から強磁性への磁場誘起 1 次相転移である遍歴電子メタ磁性転移を示す  $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  化合物において、La の一部を Ce で部分置換することにより磁気熱量効果は顕著に向上する。部分置換した Ce の化学状態を X 線吸収分光測定に調査した結果、 $\text{Ce}^{4+}$  の存在を示唆するスペクトルが観測された。また、本化合物に水素を吸収させることにより、 $\text{Ce}^{4+}$  の  $\text{Ce}^{3+}$  への価数変化を強く示唆する結果を得た。磁気冷凍用有望材料において、特性制御に関連する重要な知見を得た。

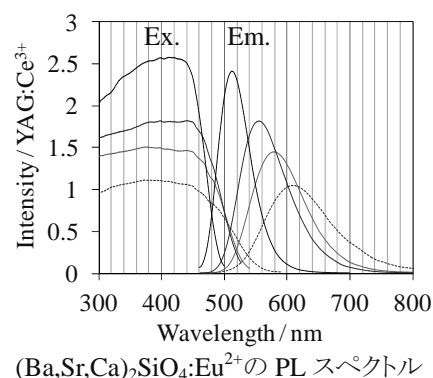
## 【研究活動報告】 無機材料創製プロセス研究分野 (2011. 1~2011. 12)

教 授：垣花真人  
 講 師：加藤英樹  
 助 教：手束聡子, 小林亮  
 ポスドク研究員(准教授(研究特任))：佐藤泰史  
 研究支援者：Sudeshna Ray  
 共同研究員：高塚裕二, 小向哲史 (~2011. 3)  
 受託研究員：小峰重樹 (~2011. 3)  
 大 学 院 生：植田紘一郎, Truong Quang Duc, 金珉成, 金知慧,  
 中村将義, 横田俊大, 安下千裕, 竹田有咲,  
 長谷川貴彦, 吉原大貴  
 学 部 学 生：佐藤淳貴, 関智泓

本研究分野では、環境に調和した無機材料合成の化学プロセスの開発および新規機能性材料探索、材料の高機能化に関する研究活動を行っている。2011 年の活動内容は、以下のように概括される。

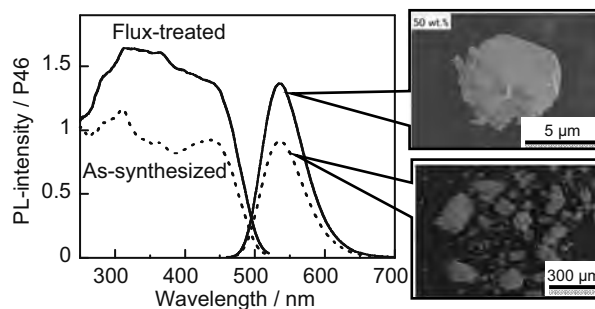
### 1. ゲル凍結乾燥法による $(\text{Ba,Sr,Ca})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 蛍光体の合成に関する研究

$(\text{Ba,Sr,Ca})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ は、青緑色から橙色に発光色を制御することが可能な蛍光体であり、白色 LED への応用が期待されている。本研究では、プロピレングリコール修飾シラン(PGMS)を利用したゲル凍結乾燥法により構成成分を均一分散させ、さらにフラックス法により結晶化を促進させることで、本蛍光体の発光色制御および高輝度化を検討した。その結果、509nm から 615nm に渡り発光色を制御し、かつ市販の  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  蛍光体と比較して 1.0 から 2.4 倍の輝度を有する蛍光体の合成に成功した。さらに、本蛍光体では、600nm 以上の長波長発光も可能であることを新たに見出した。



### 2. 溶液法を利用した酸窒化物蛍光体の高輝度化

水溶液法を利用して合成した酸窒化物蛍光体  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{:Eu}$  の特性改善を目的として、ポスト処理を検討した。その結果、水溶液法を利用して得た酸化物前駆体をアンモニア窒化することで合成した  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{:Eu}$  を、水素還元雰囲気下でアニールすることで蛍光強度が向上することを見出した。また、合成した  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2\text{:Eu}$  をボールミル粉碎し、フラックス剤として  $\text{BaCl}_2$  を添加して熱処理することで、発光強度が強くなり、かつ分散性の良い数ミクロン程度の粒子が得ることに成功した。

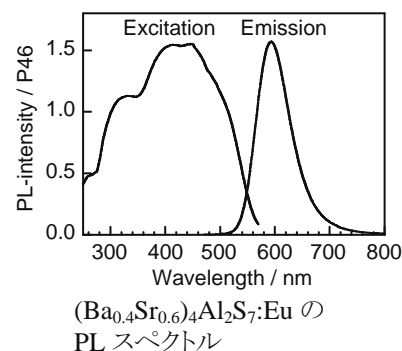


### 3. 新規水溶性リン化合物を用いた高輝度蛍光体の合成

水に溶解し、ほかの金属元素と水溶液中で不均一な沈殿を形成しない水溶性リン酸エステルオリゴマーを用いた高輝度蛍光体の合成を実施した。その結果、水溶性リン酸エステルオリゴマーを用いた錯体重合法により合成した  $\text{KSrPO}_4: \text{Eu}^{2+}$  は、固相法で合成した同組成試料のおよそ 2 倍、従来法で用いられるリン酸を用いた錯体重合法で合成した試料の 1.1 倍の発光強度を示した。これらのことより、適切なリン原料を用いることにより、リン系セラミックスの高機能化が可能であることを実証した。

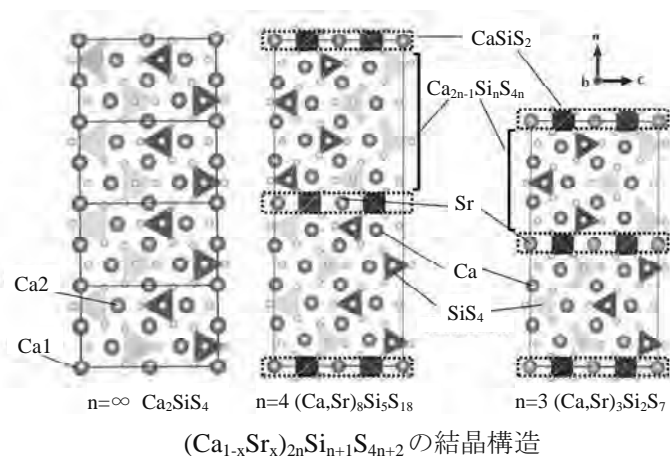
### 4. 新規チオアルミネート蛍光体の開発

白色 LED への応用が可能な新規蛍光体の開発を目的として、新規チオアルミネート合成を行った。その結果、Ba と Sr を複合させることで  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$  固溶体の合成に成功した。そして、 $\text{Eu}^{2+}$  で賦活した  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$  固溶体が、近紫外から青色領域の幅広い光で励起されオレンジ色発光を示す蛍光体であることを見出した。さらに、 $\text{Eu}^{2+}$  賦活  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$  の発光強度が、市販の YAG:Ce 蛍光体のそれよりも強発光であること、および、 $\text{Eu}^{2+}$  賦活  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$  が、YAG:Ce と同程度の優れた温度消光特性を有していることを明らかにした。



### 5. 新規組成を有するチオシリケート蛍光体の開発

$\text{Eu}^{2+}$  賦活蛍光体の新規ホスト化合物開発を目的として、新規チオシリケート化合物の合成を行った。その結果、Ca と Sr を複合させることで、一般式  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{2n}\text{Si}_{n+1}\text{S}_{4n+2}$  で表される 2 種類の新規チオシリケート化合物、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Si}_2\text{S}_7$  ( $n=3, x=0.3$ ) および  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8\text{Si}_5\text{S}_{18}$  ( $n=4, x=0.03-0.1$ ) の合成に成功した。そして、 $\text{Eu}^{2+}$  で賦活した  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Si}_2\text{S}_7$  および  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8\text{Si}_5\text{S}_{18}$  蛍光体が、可視光領域に強い励起帯を有し、さらに室温から 150℃ にかけて顕著な温度消光特性を示すことから、示温性材料としての応用が可能な蛍光体であることを明らかにした。

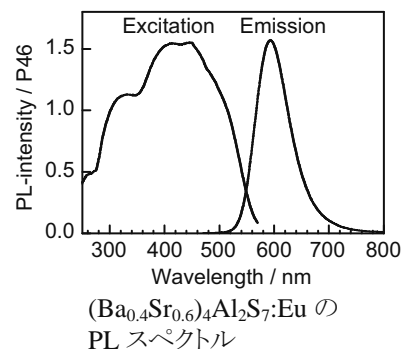


### 6. 新規ペロブスカイト型酸化物蛍光体の探索

2 種類のカチオンが秩序配列した Ca 系ペロブスカイト型酸化物を母物質とした新しい蛍光体を合成し、その発光特性を評価した。酸素八面体を構成する B サイトを  $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Ta}^{5+}$  (または  $\text{Nb}^{5+}$ ) が 1:2 の比率で秩序配列した  $\text{Ca}(\text{Mg}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$  [ $\text{B} = \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}$ ] について検討した結果、微量ドーブした  $\text{Pr}^{3+}$  による強い f-f 発光を確認するとともに、既往の研究で報告されている Ca 系斜方晶ペロブスカイト蛍光体とは異なり、比較的強い複数の発光ピークが観測された。この特異な発光特性の起源としては、Ca 系ペロブスカイトが有する結晶の歪に加え、B サイトでの秩序配列に起因した酸素八面体の傾きや発光元素が占有する A サイト周りの対称性低下が挙げられる。

## 7. Na-Sc-Si-O 系新規化合物の合成

$\text{Eu}^{2+}$  賦活蛍光体のための新規ホスト化合物合成を目的として、Na-Sc-Si-O 系新規化合物探索を行った。Na:Sc:Si=(1,2,3,4):(0.5,1,2):(1,2,3)の組合せからなる合成組成に対して、水溶液金属原料を用いた並列合成法を利用して試料合成を行った。その結果、仕込み組成を Na:Sc:Si=3:1:3 とした試料で、新規 Na-Sc-Si-O 系化合物が高い相純度で得られることを明らかにした。そして、 $\text{Eu}^{2+}$  で賦活した新規化合物が蛍光体として機能することを確認し、この新規蛍光体が、400-450nm における励起強度が強く、白色 LED 用蛍光体として有望な特性を有していることを見出した。

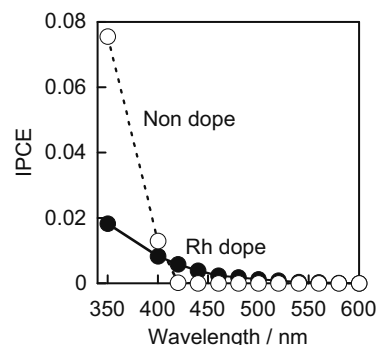


## 8. Ti-Ta 系酸窒化物固溶体光触媒に関する研究

当研究グループでは、これまでにペロブスカイト構造を有する  $\text{LaTaON}_2$  と  $\text{NaTaO}_3$  の固溶体  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$  が、犠牲試薬存在下において、水素および酸素生成反応の両方に活性な可視光応答型の光触媒であることを見出してきた。本年は、利用光の光波長化を目的として  $\text{LaTaON}_2$  と  $\text{SrTiO}_3$  の固溶体である  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$  の合成を検討した。その結果、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$  固溶体の合成に成功し、この固溶体が、 $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$  に比べて、より長波長の光を利用可能な可視光応答性光触媒であることを明らかにした。

## 9. 遷移金属ドーブルチル型酸化チタン光触媒の低温合成

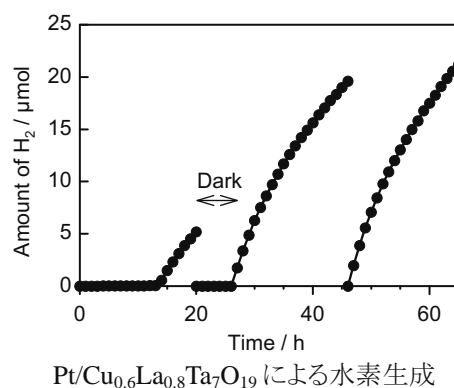
可視光応答性光触媒として知られている遷移金属ドーブルチル型酸化チタン光触媒について、機能向上を目的として  $\text{TiOCl}_2$  を用いた低温合成を検討した。その結果、核成長過程の温度および pH を制御することで、Cr および Rh がドーブされたルチル型酸化チタン微粒子を、焼成処理をすることなく得ることに成功した。そして、このように合成した Rh ドーブルチル型酸化チタンが、可視光応答性の光触媒として機能することを明らかにした。



Rh ドーブルチルの波長応答性

## 10. Cu(I)含有タンタル系酸窒化物光触媒の開発

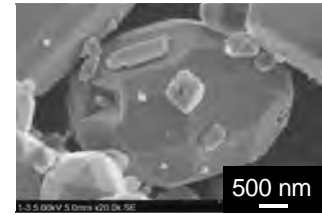
新規可視光応答性光触媒の開発を目的として  $\text{Cu(I)}$  を含有するタンタル酸塩の合成を行った。その結果、 $\text{Cu}_3\text{Ta}_7\text{O}_{19}$  と  $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$  の固溶体である  $\text{Cu}_{3x}\text{La}_{1-x}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$  の合成に成功した。そして、この  $\text{Cu}_{3x}\text{La}_{1-x}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$  固溶体が、可視光照射下において、還元剤存在下における水素生成および酸化剤存在下における酸素生成の両方の反応に対して活性な新規光触媒であることを明らかにした。さらに、 $\text{Cu}_{3x}\text{La}_{1-x}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$  固溶体光触媒が、長時間の反応に対して安定であることを確認した。





### 11. 低環境負荷プロセスによる多結晶面露出マグネタイトの合成

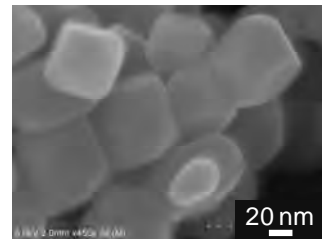
安全安価な試薬および水を溶媒に用いた手法により、磁性細菌がつくりだすような多数の結晶面が露出したマグネタイトの合成を目指した。その結果、ピコリン酸を添加物として用いた水熱法により、高指数結晶面が多数露出したマグネタイト粒子が得られる傾向を見出した。また、クエン酸を添加物として用いると、両角錐形状の粒子が得られるとともに微粒子化が進行することを見出した。これらより、環境低負荷型の化学合成により、多結晶が面露出したマグネタイトが合成可能であることを明らかにした。



マグネタイト多結晶面露出体の SEM 写真

### 12. 水熱法による brookite 型酸化チタンの形態制御

これまでに当研究グループでは、水溶性チタン錯体を原料とし、様々な添加物を形態制御剤として用いることで特異な形態を有する酸化チタンの合成が可能であることを見出してきた。本年は酸化チタンの中で合成が困難である brookite 型酸化チタンの形態制御を目指した研究を実施した。その結果、アミンを用いることでアスペクト比がほぼ 1 の多結晶面露出 brookite 粒子が得られることを見出した。これは、得られる brookite 粒子の  $c$  軸方向の成長がアミンにより阻害されていることによるものと推察した。



Brookite 多面体粒子の SEM 写真

## 【研究活動報告】ナノスケール磁気デバイス研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：北上 修

准 教 授：岡本 聡

助 教：菊池 伸明

大学 院 生：巢山 宜裕, 李 璿, 申 贇, 相澤 宗太郎, 阿部 大輔,  
栗山 直也

学 部 学 生：高橋 康平, 宮坂 奨

本研究分野では、ナノスケールに微細化された磁性体の構造、基礎物性及び磁化挙動を明らかにすると共に、将来の磁性メモリーの超高密度化に不可欠な新規な磁性材料、メモリー構造、動作方式の研究を進めている。特に 2011 年度は、新しいスピン制御法であるマイクロ波アシスト磁化反転の理論研究、そして Co/Pt 垂直磁化膜を用いた基礎実験を行った。それらの成果は以下のように概括される。

### 1. マイクロ波アシスト磁化反転の定式化

1 平方インチ当たり 1 兆ビットもの情報が記録されるテラビット記録は、従来技術の延長では実現が困難であり、革新的技術の採用が必要と予想される。これまでに提案された幾つかのアイデアの中で近年注目を浴びているのがマイクロ波アシスト磁化反転(Microwave-Assisted magnetization Switching: MAS)である。この技術の基本的な考え方は、強磁性スピンにマイクロ波を共鳴吸収させて励起し、磁化反転をアシストするというものである。このアイデアが期待通りに具体化されれば、磁気異方性の非常に高い材料にも容易に記録でき、超テラビット記録の実現が可能となる。そこでこの技術のポテンシャルを把握することを目的に、これまでに我々は、スピンの動力学的方程式である LLG (Landau-Lifshitz-Gilbert) 方程式に基づいてマイクロ波の振幅、偏光状態、周波数変調あるいは粒子間の磁氣的相互作用などが磁化反転に及ぼす影響を明らかにしてきた。しかし、本研究を含め従来の研究の殆どは数値計算によっており、その物理的意味は不透明であった。一方、Bertotti 等は、マイクロ波周波数の回転座標系で LLG 方程式を連立線形微分方程式に変換し、それに対応する行列式とトレースにより磁化定常状態の安定性を議論した。[G. Bertotti, et al. Phys. Rev. Lett. **86**, 724 (2001)] 我々は、上

記解析的アプローチと大型計算機による LLG シミュレーションを詳細に比較し、前者が後者を定量的に再現することを確認した。一例を図 1 に示す。上記解析よりマイクロ波、外部磁場等に応じ安定、不安定な磁化反転領域が存在

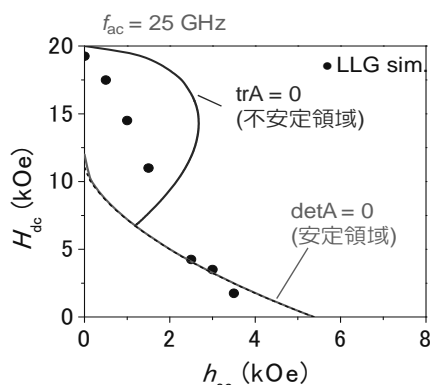


図 1 マイクロ波 (振幅  $h_{ac}$ , 周波数  $f_{ac} = 15$  GHz) 照射下における一軸性粒子 ( $H_k = 20$  kOe) 反転磁場のマイクロ波振幅依存性. プロットは stochastic LLG シミュレーション, 実線は Sharrock 式による計算.

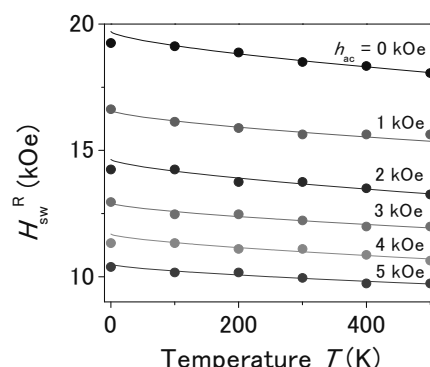


図 2 マイクロ波 (振幅  $h_{ac}$ , 周波数  $f_{ac} = 15$  GHz) 照射下における一軸性粒子 ( $H_k = 20$  kOe) 反転磁場の温度依存性. プロットは stochastic LLG シミュレーション, 実線は Sharrock 式による解析計算.

在することが導かれ、その様子は LLG シミュレーションの結果と定量的に一致し、さらにこの解析的アプローチによれば有限温度の反転磁場に対してよく知られた Sharrock 式をそのまま適用できることを初めて明らかにした。図 2 に stochastic LLG 方程式の数値計算と Sharrock 式による計算を示すが、両者の一致は極めて優れている。このように、回転座標系をベースにした解析的アプローチは、これまでの計算機シミュレーションに比べ物理的に非常に透明であるだけでなく、有限温度におけるマイクロ波下におけるスピンの挙動を定量的に予言できることが示された。今後は、この解析的アプローチをベースにして、安定な磁化反転動作の実現に向けた各種パラメタの最適化を図る。

## 2. マイクロ波アシスト磁化反転の実証実験

上記理論面からの検討に加え、マイクロ波アシスト磁化反転の原理実証実験に着手した。図 3 の挿入図は実験用に作製したデバイスの顕微鏡写真である。直流磁場中の十字状 Co/Pt 多層膜試料（異方性磁場  $H_k = 0.95$  kOe）にコプレーナ線路を介して高周波を印加し、磁化反転の有無を異常ホール効果で検出した。図 3 は、高周波信号強度を変化させた場合の周波数に対する反転磁場  $H_n$  をプロットした結果である。振幅の増大と共に  $H_n$  は僅かに減少しはじめ、10 dBm ( $\sim 40$  Oe) に達すると特定の周波数 ( $f_{ac} = 1.6, 3.0, 4.6$  GHz) において急激に低下する。低周波側の第 1 のディップは波数  $k = 0$  の Kittel モードに対応し、第 2, 第 3 のディップは、その周波数が基本モードのほぼ 2, 3 倍になっていることから、高次のスピン波励起に起因するものと推定される。図より、特に第 3 のディップにおいて反転磁場はおおよそ 1/3 程度にまで低減することがわかる。この原因について、試料面内方向および垂直方向のスピン波励起の可能性について検討したが、実験結果を定量的に説明することはできなかった。

以上のように、本研究によりマイクロ波アシストによる反転磁場の低減効果を世界に先駆けて実証できたものの、そのメカニズムは必ずしも明らかになっていない。今後、図 3 のような高次の励起について詳細を調査すると共に、本研究のようなミクロンサイズの試料ではなく、基礎的かつ将来のデバイス化の観点からも重要なナノサイズの磁性ドットに関するマイクロ波アシスト磁化反転実験を進める予定である。

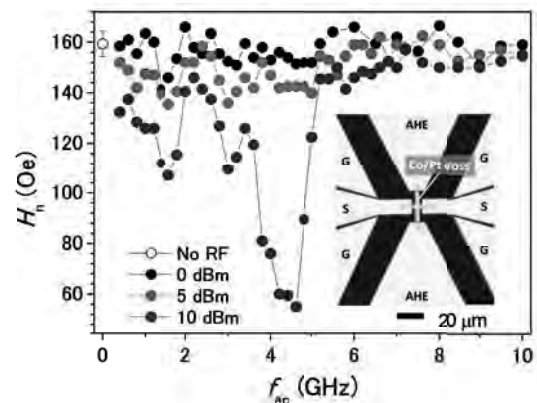


図 3 Co/Pt 試料の反転磁場のマイクロ波周波数依存性。挿入図はマイクロ波アシスト磁化反転実験試料の顕微鏡像。

## 3. ネットワークアナライザを用いたスピンドランピング計測システムの構築

LLG 方程式のスピン緩和項は、熱揺らぎ、磁化反転速度、スピントルク磁化反転に必要な電流閾値など様々な挙動・特性に影響を与え、そうした事情から実験・理論の両面から世界的な研究が展開されている。スピン緩和の測定法としては代表的なものとして強磁性共鳴があるが、周波数が固定されていることや微小磁性体への適用が困難という問題がある。そこで我々は周波数が可変なネットワークアナライザを用いたスピンドランピング計測システムの構築を図り、現在それを用いて種々の材料の評価を進めている。

## 【研究活動報告】 基盤素材プロセッシング研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：北村 信也

准 教 授：柴田 浩幸

助 教：丸岡 伸洋

技術補佐員：小原 恵, 照井 敏勝

大 学 院 生：

博士課程 宋 徳鏞, 金 宣中, 原田 晃史, 金 炅潁

修士課程 横山 結花, 石井 康太郎, 竹内 寛宗, 武川 隼,  
宮野 学, 金子 農, 末續 信博, 鳴海 心太郎, 沼田 政憲

客 員 教 授： Govind S. Gupta (2011.8～11)

研 究 員： Jiang Liu (2011.10～2012.3), Qiang Liu (2011.11～2012.1)

鉄鋼に代表されるベースメタル製造プロセスは、人類社会の発展を支える基盤素材として、その立場はゆるぎないものがあるが、環境調和社会に向けて新たな技術変革の時にある。本研究分野では、このベースメタルプロセッシング技術の新展開を支える基盤技術に関する研究活動を行っている。

本年は3月に博士前期課程を終えた3名の卒業生を送り出し、4月から新たに4名の博士前期課程の学生が配属され、2名が後期課程に入学した。さらに客員教授として Indian Institute of Science の Govind S. Gupta 教授が4カ月、研究員として北京科技大から Jiang Liu 君が6カ月、スウェーデン、王立工科大学から Qiang Liu 君が2カ月、それぞれ滞在した。2011年の研究活動は以下のように概括される。

### 1. 転炉精錬における反応効率の向上

本研究は溶銑脱リン処理の反応効率を極限まで向上させることにより、スラグ発生量の低減を図るとともに、将来の劣質原燃料使用時へも対応できる精錬プロセスを構築する事を目標としている。本年度は、スラグ中の固相や滓化速度を考慮したシミュレーションモデルをブラッシュアップし、鉄鋼各社での実験結果へ適用した。また、Input や Output に関する各社からの要望を受け修正し最終版とした(図1)。これは日本鉄鋼協会の研究会活動であり今年度で終了した。また、固相の寄与や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の影響を明確にするための脱リン実験を行った結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は脱リン反応そのものには悪影響を及ぼす事などがわかった。

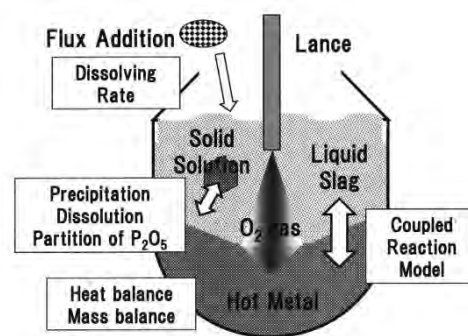


図1 脱リンモデルの概要

### 2. 製鋼副産物からの有価金属元素の分離回収

製鋼スラグにはMnに代表される有価元素が多く含まれているものの、それらは全く有効利用されていない。本研究は、スラグを資源と認識し、金属製錬技術を適用して有価元素を分離・回収する可能性を見極めることを目的としている。スラグから還元により有価金属を回収する場合、スラグに含まれるPとの分離が大きな課題と

なる。本研究では Fe や Mn は硫化物を形成するが P は硫化物を形成しないという化学的特性に着目し、非鉄製錬でマツと称される溶融硫化物相を生成させて P と Mn を完全に分離するものである。すでに P がマツに分配されないことは明らかにしたが、マツ中の  $\{Mn\}/\{Fe\}$  を向上させるには、その熱力学的特性を把握する必要がある。そこで、溶融 Ag との平衡を利用して酸化物中の FeO や MnO の活量を測定し、その値に基づき、酸化物との平衡を利用して硫化物相の活量係数を見積もった。その結果、図 2 のように MnS の活量係数は FeS よりも大きいことが明らかになった。

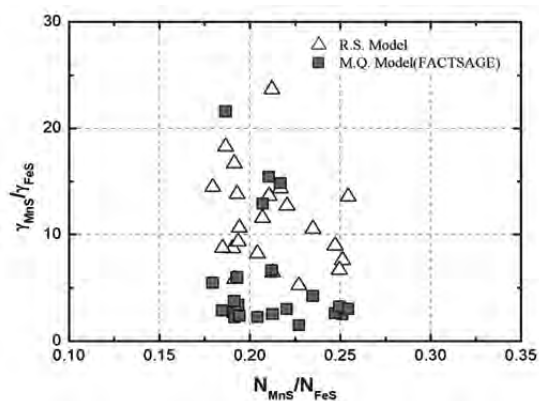


図 2 MnS、FeS の活量係数(酸化物活量の計算方法が△は正則溶液モデルで■は FactSage)

### 3. 反応界面積の極大化による超高速精錬プロセスの追求に関する研究

本研究ではメタルエマルジョンに着眼し、スラグ中に溶鉄微粒子を懸濁することにより反応界面積増大化させることを目的とし、エマルジョン生成能の底吹きガス流量および各種物性値の寄与を検討した。電気炉内で低融点金属および低融点スラグ(塩化物系溶融塩)を溶解し、下部からガス攪拌することでスラグ中のメタル懸濁粒子の評価を行った。本年は密度差の影響を明らかにするため Al-Cu 合金での実験を行い、Pb との差を調べた。その結果、Pb 系に比べて懸濁粒子数は非常に大きくなるものの、図 3 のように類似したガス流量依存性があることが明らかになった。また、運動方程式を用いて気泡や金属滴の挙動を数値計算した結果、図 3 のように実験値と良く一致し、微細な金属粒子は溶融塩の流れに乗って移動することがわかった。

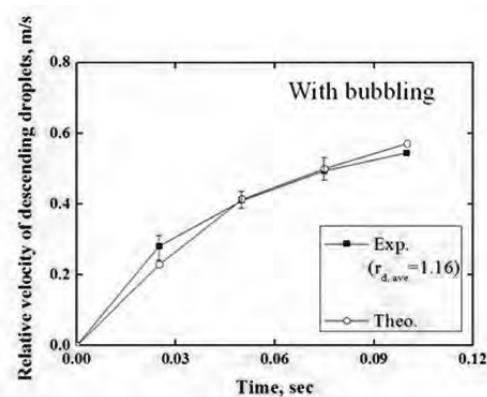


図 3 Pb 粒子の沈降速度に対する計算結果と測定値の比較

### 4. スラグ／溶鋼間反応による非金属介在物組成の変化に関する研究

鋼の製品特性には、鋼中に存在する非金属介在物組成が大きな影響を与える。これまで、溶鋼組成と酸化物組成の関係は熱力学的平衡を仮定して解析されていたが、鋼中の介在物組成は均一ではなく、さらに、取鍋精錬においてはスラグとの反応により溶鋼に Ca や Mg が供給され、その結果、脱酸生成物組成が変化するとされていた。これを定量的に明らかにするためには、平衡関係だけでなく、溶鋼／スラグ／耐火物／介在物間の反応速度を検討する必要がある。そこで本研究では、競合反応モデルに立脚したシミュレーションモデルを構築し(図 4)、既報の実験結果を良く説明できることを示した。また、各要素反応の機構を検証するための実験に着手した。

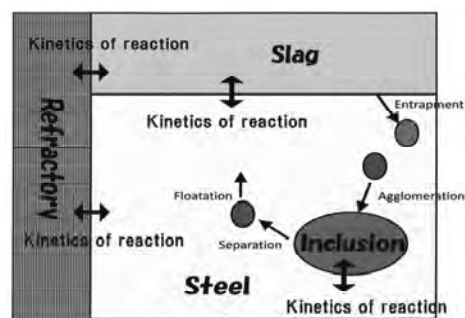


図 4 介在物組成変化モデルの概要

## 5. 固体鉄との反応による非金属介在物の組成変化に関する研究

鋳片における非金属介在物の生成反応や、最終製品での非金属介在物の機械的特性に与える影響については多くの研究が行われてきたが、凝固後の加熱や圧延が非金属介在物組成に与える影響についてはほとんど検討されていない。特に、酸化物周囲に  $\text{MnS}$  や  $\text{CaS}$  が析出することは知られているが、凝固後の加熱時に固体鉄との反応で析出挙動が決定される。これを明らかにするため、溶鋼と平衡させた酸化物を固体鉄に埋め込み、それを熱処理した時の挙動に関する研究を開始した。

## 6. 熔融金属／熔融塩、スラグ間の界面張力の測定

メタルエマルジョンの発生挙動には、熔融金属と熔融塩や熔融スラグ間の界面張力が大きな影響を持つ。これを解明するためエマルジョン生成実験で用いている、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Al-Cu}$  合金、 $\text{Sn-Cu}$  合金と、 $\text{KCl-LiCl-NaCl}$  熔融塩、及び、 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  熔融スラグとの間の界面張力を、セサイルドロップと X 線透過写真によって測定した(図 5)。その結果、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Sn-Cu}$  合金と、熔融塩、 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  熔融スラグを組み合わせた場合には、溶鋼と製鋼スラグとの組み合わせと同じ生成形態を示すことがわかった。

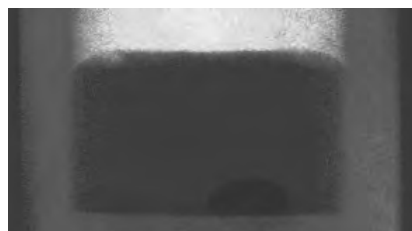


図 5 熔融塩中  $\text{Pb}$  の X 線透過写真

## 7. 製鋼スラグを利用した震災復興への貢献

今回の震災では沿岸部田園地帯に、津波による塩害や地盤沈下といった大きな被害が発生した。被災した面積の広大さを考えると、天然資材以外で対応できるのは鉄鋼スラグしかないと考え、様々な用途について関係研究室を訪問し議論を行った。その結果、製鋼スラグによる田園の除塩と土壌改良に可能性があることがわかった。つまり、製鋼スラグには単なる土砂代替ではなく、除塩効果がある  $\text{Ca}$  や養分である  $\text{Si, Fe, P}$  が含まれるこの特徴を活かして沿岸部田園地域の復興に貢献する活動を開始した。

## 8. 珪酸塩融体のネットワーク構造と熱物性

珪酸塩融体の伝熱特性は金属の精錬あるいは凝固プロセスにおいて重要な物性値である。しかしながら、高温における測定の困難さのために測定値の精度が不十分である。また、珪酸塩融体の化学組成と構造は密接な関係があるが、熱伝導率の測定値の不確かさのために伝熱機構と構造の関係も十分な理解には至っていない。Front-heating Front-detection レーザーフラッシュ法により、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  系融体の熱伝導率測定を行ない、熱伝導率と化学組成の関係を明らかにした。なお、本研究は物質・デバイス領域共同研究拠点の共同研究として茨城大学 太田弘道教授と共同で実施した。

**【研究活動報告】 機能性粉体プロセス研究分野 (2011.1～2011.12)**

教 授：齋藤文良

准 教 授：加納純也

助 教：張 其武

研 究 員：渡邊飛鳥

技術補佐員：櫻井美里，村山かおり

大 学 院 生：山本泰弘(D3)，曾田力央(D3)，石原真吾(M2)

学 部 生：伊藤史朗(B3)，岡田 瞬(B3)

事務補佐員：西村文緒

去る平成23年3月11日の大地震は、本学において甚大な被害をもたらし、心が痛みます。その中であって、幸いながら齋藤研では極一部の装置の破損のみ、また研究室スタッフ、学生とその家族の方々もけが人などは皆無でありました。有難いことに地震発生後まもなく卒業・修了生、研究室所縁の方々より暖かい激励・労いの御言葉・ご支援をいただきました。紙面をお借りして厚く御礼を申し上げます。

さて、本稿では2011年1月～12月間での当研究室研究活動の概要です。その間での学生諸君の移動として、修士修了者（八木圭亮）はブリヂストンKKへ就職，外国人研究員（苑文儀）は成果を挙げ帰国（中国）しました。その他の学生は学年を重ね，元気に頑張っております。そして新たに3年生（岡田瞬）が研究室に加わりました。フランスでの博士課程留学者（佐藤英）も2012年5月には修了を目指して頑張っております。うれしいお知らせですが、加納純也君（IP学術奨励賞（粉体工学情報センター）、東京国際粉体工業展賞（（社）日本粉体工業技術協会）、石原慎吾君（粉体工学会BP賞）がそれぞれ受賞されました。なお、当該期間外ながら分野担当の齋藤は2012年3月末で定年退職です。

以下はこの1年間での研究活動概要です。

**1. メカノケミストリーを利用した粉体プロセス開発****1.1 木質バイオマス(セルロース)からの高純度水素の発生**

木質バイオマス（主成分：セルロース）に無機物を添加して粉碎（メカノケミカル処理）し、それを非酸素雰囲気加熱・熱分解して高純度水素などの有価ガスを回収する手法開発の研究を推進している。昨年までは、主として乾式粉碎とし、また、無機物として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を用いたが、難点は、大量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を使用するため大量の $\text{CaCO}_3$ が生成することであった。これを改善するため、本年は湿式粉碎と無機物として水溶性物質を用いる手法開発を行っている。これによると、残渣の量は従来法より極端に少なく、また、粉碎処理条件によってはセルロース基準で水素発生収率は100%を超える。100%以上になる理由は、熱分解過程で水からも水素が発生することを意味する。反応機構解明と最適化を目指す試みが進められている。

**1.2 下水汚泥からの高純度水素の製造**

下水汚泥（含水率約80%）から高純度の水素を発生する手法を見出し、最適化条件探索の研究を進めている。上記の1.1項で紹介した“乾式粉碎－加熱法”を参考に、“混合－加熱法”により下水汚泥から高純度水素を発生させることに成功した。その手法と結果の概略は以下のとおり。1）下水汚泥に無機粉体を添加・混合後、600℃程度で加熱すると $\text{H}_2$ ：89.4%， $\text{CH}_4$ ：0.7%で、 $\text{CO}$ ：2.1%， $\text{CO}_2$ ：7.8%が発生。2）無機粉体は低廉な物質で、ガス発生促進剤の役割を果たす。本研究ではより効率よい加熱条件と添加物の探索を行っている。

**1.3 メカノケミカル処理を利用したセルロースからの液体燃料製造**

メカノケミカル処理によりセルロースと無機物との間で相互作用を促進し、炭素数の異なる液体燃料が製造できるか否かを追求する研究を行っている。液体燃料には、エタノール等であるが、酵素を



用いず、また、比較的マイルドな処理条件を基本にしている。

#### 1.4 放射性セシウム(Cs)汚染木質バイオマスの安全な処理、減容化とエネルギー回収法

福島県東電第1原発の爆発事故では大量の放射性物質(Csなど)が周辺に拡散し、土壌、河川、山林などに深刻な汚染被害をもたらした。早急な除染が必要であるが、国の除染法などが決まらず被災地では困惑している状況です。そんな中、放射能汚染地近郊の木材・森林組合等からの要請に基づき研究グループでは放射能汚染木質バイオマス(木材、稲わら、牧草など)の現地での安全な処理・減容化法として加熱法を提案し、その基礎データを提供し、実証試験で確認することを助言・提案している。本年度は木質バイオマスへの添加物としてCsと同じアルカリ金属であるNa化合物をモデル物質として(木質バイオマス/稲わら-Na化合物)系混合物を加熱処理した結果、Naは灰に100%残留することを確認した。加熱温度は600℃程度であり、その範囲ではCsなどは蒸発せず残渣に残ることを明確にした。

#### 1.5 直接還元法により希少金属酸化物からの希少金属回収

酸化インジウム、酸化スズ、酸化タングステンなどの酸化物に対して $\text{Li}_3\text{N}$ を添加し、雰囲気を調整して粉碎(メカノケミカル処理)すると、酸化物は還元されて金属が得られることを見出している。この方法によると、ITOからのInの回収などを直接回収することができる。本年度は、Nd磁石からNd、Dy回収の可能性を追求している。

### 2. 各種粉体装置内での媒体や粉粒体の運動把握のためのシミュレーションの高度化

#### 2.1 DEMとMPSをカップリングによる3次元粒子・液体運動シミュレーション法を開発

離散要素法(DEM)による3次元粒子群運動のシミュレーションを各種粉碎機内の媒体運動の把握に適用し、その運動を良好に再現しつつ、実験情報と融合して普遍的関係を見出し、そこから、粉碎産物の粒子径分布予測、最適ミル構造、適切なスケールアップ条件、摩耗発生量、ミル消費電力、ミル構造の最適化等に対して有効な情報を提供してきた。本年度は、DEMとMPS(Moving Particle Semi-implicit)をカップリングする高度な3次元粒子・液体運動シミュレーション法を開発し、湿式攪拌ミル(ビーズミル)内での媒体・流体流れの把握に適用している。この手法の特徴は、計算領域においてメッシュ形成が不要、自由表面や大変形の扱いが容易、複雑な装置形状にも適用可能などである。

#### 2.2 自生粉碎過程の解析

自生粉碎(ミル内に砕料のみを投入し、砕料自身の落下・衝突等により粉碎する方式)における砕料の粉碎過程をシミュレーションによって再現し、粉碎効率改善のためのミル操作条件の最適化を目指す研究を進めている。非球形砕料形状を微小球の集合体としたモデルで近似し、それがDEMによりミルを運動して圧縮衝突現象を繰り返すが、その過程で受けた力学的応力により破壊するプロセスをモデルにより表現することができ、実際の自生粉碎現象をある程度の精度で再現できることが分かった。今後は、微小球の粒径を変化させた場合のシミュレーションを行い、実測結果との関連性を検討する。

#### 2.3 DEMシミュレーションにおける粗粒化モデルの提案とミルのスケールアップ、顔料の分散性評価

ビーズミルは、カーボンブラックなどの顔料の分散機として多用されている。ミルのスケールアップ機による顔料の最適な分散処理に活用する場合、ビーズ数が膨大になり、DEMシミュレーションによるビーズ運動を把握しようとする計算負荷が高くなり現実的でない。本研究では、複数のビーズ数を粗粒化して見掛け上DEMシミュレーションにおける粒子数を少なくしてそれらの3次元運動を再現し可視化実験で検証してシミュレーション結果の妥当性を検証し、その上で、顔料の分散性を提案し、ミル操作条件の最適化に役立てている。

#### 2.4 鉄鉱石装入原料の堆積挙動のシミュレーション

高炉法における製鉄においては、原料である鉄鉱石、コークス、石灰石を混合、造粒、焼結後、高炉に装入される。焼結の過程では、効率よく伝熱させ、塊成化するために、造粒体の粒度偏析を精緻にコントロールすることが要求されている。そこで本研究では、原料装入過程のDEMシミュレーションを行い、実際の造粒体の粒度偏析の再現に世界で初めて成功し、粒度偏析に影響を及ぼす因子の詳細な探索を試みている。



**【研究活動報告】 高機能ナノ材料創成研究分野** (2011. 1～2011. 12)

教 授：田中 俊一郎

准 教 授：関野 徹

助 教：佃 諭志

大 学 院 生：金 長烈，朴 動鎭，世登 裕明，生天目 美帆，  
橋本 雅史，千葉 雅樹，阿部 龍太郎，加賀 晃樹，  
高橋 亮太

博士研究員：金 世勲

研 究 生：李 政炆

本研究分野は、電子線・イオンなどエネルギービームの局所照射場、高温・高圧または空間制限された化学反応場などの「励起反応場」において誘起するBottom-Up ないしは非平衡反応を活用した低次元ナノ材料および高次機能材料の創成とデバイス応用、原子集団操作・反応制御、接合界面制御に関する研究などを行っている。2011 年の研究活動結果は以下のように概括される。

**1. Ar イオンビーム照射によるAgナノ・マイクロ突起体の創成と成長機構**

純度99.99%銀圧延板(10×5 mm、厚さ0.1 mm)にAr イオン照射を圧延方向に垂直、平行の二種類30°、9 kV で行ったところ、いずれも突起体が生成し、相はGlancing angle X-ray diffractionにより純銀と解析された突起体の形態は、圧延方向に垂直方向照射では初期に核生成したものは台地状大突起体であり(図1)、途中で合体・吸収されない型と合体・吸収される型が存在し、後発的に核生成した突起体の形態は錐体状小突起体であった。圧延方向へAr照射したときに形成される突起体は核生成時期によらず、錐体状(図2)、くさび状の二種類である。圧延方向に垂直照射で形成される図1のような突起体体積の時間変化をJohnson-Mehl-Avrami 解析すると、底面積と高さが成長するもの(Avrami 指数1.5)、高さのみの成長(Avrami 指数1)に分類できた。

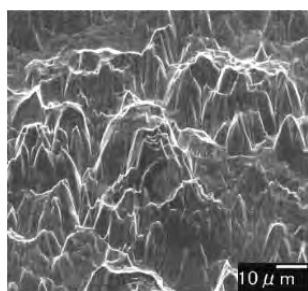


図 1. Ag 圧延板圧延直角方向 Ar 照射で形成される台地状 Ag 突起体

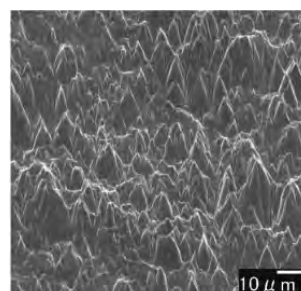


図 2. Ag 圧延板圧延方向 Ar 照射で形成される錐体状 Ag 突起体

## 2. イオンビーム照射による多セグメントハイブリッドナノワイヤーの形成と形態制御

イオンビーム、特に単一のイオン飛跡に沿った局所的な高分子架橋反応利用することにより、均一な高分子ナノワイヤーを容易に形成することが可能である。今年度は無機粒子を混ぜ込んだ複合膜への照射によるハイブリッド化と2～3 種の高分子から構成された多セグメント化の技術を複合させ、任意の箇所にはハイブリッドセグメントを挿入する構造設計と溶媒作用による多セグメントの形態制御に成功した。

高分子積層膜として polycarbosilane (PCS) の 5 wt% トルエン溶液と、イソプロパノール (IPA) に poly(hydroxystyrene) (PHS) を 5 wt% と塩化金酸を 0.5 wt% 同時に溶解させた溶液 (PHS\_Au) を用意し、PCS、PHS/Au、PCS の順番に Si 基板上にスピン塗布して 3 層膜を作製、この薄膜に 490 MeV Os イオンビームを真空中で照射した。照射後、toluene:IPA=1:1 の混合溶液での現像では金内包ハイブリッドセグメントを中心にした PCS/PHS\_Au/PCS の 3 セグメントナノワイヤー (図1(a, b))、また、toluene:IPA=2:1 の混合溶液での現像では、(c, d) で示したような中心部に凝集部を持つ構造が観察された。ナノ構造体を構成する 3 セグメントが PHS の親水部と PCS の疎水部からそれぞれ構成されているため、現像中の溶媒との相互作用により PHS\_Au 部のみが選択的に凝集し、図1(c, d) で示した選択的凝集ナノ構造体を形成したと考えられる。

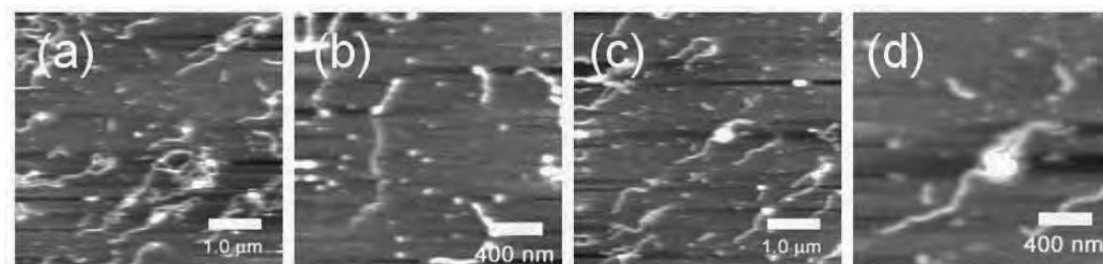


図3. 3 セグメントハイブリッドナノワイヤーの AFM 像。490 MeV Os イオンビームを高分子多層膜 (PCS/PHS\_Au/PCS) へ  $1.0 \times 10^9 \text{ ions cm}^{-2}$  のフルーエンスで照射。照射後の溶媒処理は toluene と IPA の (a)1:1, (b)2:1 の混合溶液で行った。

## 3. 酸化チタンナノチューブの構造設計・制御と増感型太陽電池電極への応用

低温溶液化学反応場で得られる酸化チタンナノチューブ (TiO<sub>2</sub> Nanotube, TNT) は、物質の物理化学的機能と低次元ナノ構造とが協奏することにより優れた機能発現や高次機能化が可能であることを示してきた。本研究では高性能次世代型太陽電池創出のための指針構築を目的として、元素添加により TNT の構造を制御し、色素増感型太陽電池 (DSSC) 光電極へ応用し、その特性について検討した。5mol% までの SnO<sub>2</sub> 固溶 TiO<sub>2</sub> 粉末を共沈法で合成し、これを用いて TNT を合成したところ、得られた TNT では Sn の残存 (固溶) が認められなかった。ところが、これらを光電極とした DSSC の発電特性を評価したところ、Sn 固溶 TiO<sub>2</sub> ナノ粉末では固溶量に従って効率が低下したのに対し、Sn 固溶 TiO<sub>2</sub> から得た TNT では逆に上昇し、最高 5.98% の効率が得られた。固溶体粉末から得られた TNT では同程度の比表面積を持つものに比較して色素吸着量が高く、合成した TNT の

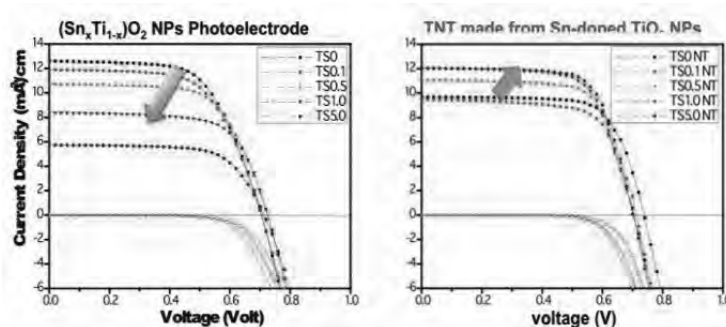


図4. Sn 固溶 TiO<sub>2</sub> 粉末 (左) およびこれを用いて合成した TNT (右) を光電極とした太陽電池の発電特性

TOF-SIMS やIR 分光法などから固溶体粉末から得たTNT では表面の酸素欠陥量やこれに伴う色素吸着状態が異なるためであると考えられた。

#### 4. 固溶制御による酸化チタンナノチューブへの高次な光・化学機能の付与

本研究では酸化チタンナノチューブ (TiO<sub>2</sub> Nanotube, TNT) への新たな光・化学機能の付与とその機構解明を目的として、固溶制御型TNT の合成と光・化学機能評価を行った。三価陽イオンである希土類Sm を微量固溶したTNT では、異価カチオン添加による静電的效果によりTNT の分子吸着能が更に向上すると共に、光触媒能も保持していた。一方、Sm 固溶TNT では紫外線励起により目視可能な明瞭な蛍光発光特性を示したが、これは光照射によりホストである酸化チタンがバンド間励起を生じ、このエネルギーが固溶したSm イオンに移動してff遷移により発光していることが明らかとなり、機能性元素修飾したTNT は単材料でありながら多様な物理的・光学的・化学的機能を示す高次機能調和型ナノ材料であることが示された。

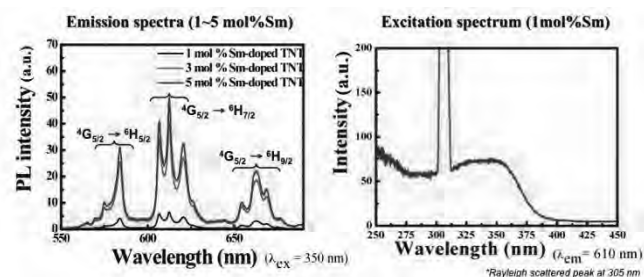


図5. Sm 固溶 TNT の蛍光発光(左、励起波長:390nm)および励起(右、検出波長:610nm)スペクトル

#### 5. 粗粒・配向組織をもつ多結晶材料での残留応力テンソル分布実測

新規に導入した3次元マイクロストレスX線実測システムはデバイリングそのものを2次元センサーでとらえることができるため、従来のX線sin<sup>2</sup>ψ法では困難であった粗大粒、配向・集合などの組織を持つ材料に適用して3軸状態にある微小領域の応力絶対値をテンソルとして計測することができる。「応力テンソル実測」に密接に関わる大学研究者および企業開発者と共同研究を推進した。

弘前大学佐藤裕之准教授とは、①Al-Mg合金のクリープ変形内部応力を実測応力テンソル分布から議論し、試験片軸に沿った垂直応力分布に負荷応力依存性はある結果が得られた。引き続き主応力、オイラー角相当応力での議論が必要である。②超微粒SUS焼結体における応力テンソルから検討するとともに、構成相は(FeCr)2O3+αFeであることが判明。相応力測定が可能であり、今後企業での製品化へ発展させることを確認した。③Mg合金FSW接合部のMg相応力は計測可能であるが表面状態に依存する。そのほか電機メーカーへはセラミックス・金属界面近傍での残留応力テンソルと機械的特性との相関から製品化への後方支援を行った。鉄鋼メーカーとは配向柱状晶をもつ連続铸造材料の健全性診断に残留応力テンソルを指標とできるか検討した。また圧延鋼板の磁気特性との相関も検討した。

## 【研究活動報告】 超臨界ナノ工学研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授 : 阿尻雅文

准 教 授 : 高見誠一

助 教 : 有田稔彦, 北條大介, 南 公隆, 青木宣明(2011. 4～)

博士研究員 : 相田 努, Chowdhury Anirban(～2011. 3),

Nergui Undrakh(～2011. 2), Hendry I. Elim, 蔡 斌,

富樫貴成, Shane Harton(～2011. 4),

Atashfaraz Mehrnoosh, 李 紅(～2011. 3), 盧 金鳳,

Sahraneshin Ameneh(2011. 10～)

大 学 院 生 : Sahraneshin Ameneh(～2011. 9), Varu Singh, 成 基明,

真鍋法義, Dejhosseini Mehdi, Marina Dorosario Guerreiro,

三浦陽平, 海野真一, 崔 誠権

学 部 学 生 : 遠藤真奈美, 小島久代

当研究分野は, 超臨界流体を利用した有機・無機ハイブリッドナノ材料の合成, バイオマスの超臨界処理, 新規結晶構造の超臨界合成を行っている. 2011 年の研究活動は以下のように概括される.

### 1. 超臨界水熱プロセスによる有機無機ハイブリッドナノ材料の創製に関する研究

我々は, 独自に提案・開発した流通式超臨界水熱プロセスによる機能性酸化物ナノ粒子の合成と, ナノ粒子表面への有機分子複合化を研究している. 表面に複合化した有機分子により, ハイブリッドナノ材料を有機溶媒やポリマー中に均一分散することも可能であり, 酸化物ナノ粒子を超高濃度で有機材料中に分散した, これまでに全く存在しないハイブリッドナノ材料の創製に成功している. さらに, 有機物や気体とも均一相を形成する超臨界水の特徴を活用し, 合成場への還元剤, 硫黄源の導入による金属ナノ粒子, 硫化物ナノ粒子の合成も実現し, これらをポリマーと複合化した多彩なハイブリッドナノ材料合成への道を拓きつつある.

### 2. 有機無機ハイブリッドナノ粒子の表面構造解析と分散機構解析に関する研究

上記手法で合成したハイブリッドナノ粒子は, 表面修飾分子が高密度に付着しているため, 有機溶媒中で高い分散性を示す. 粒子表面における修飾分子の結合形態や配向状態, さらに溶液中での修飾分子鎖のダイナミクスを, NMRとDSC等の手法を用いて解析した. その結果, 表面修飾剤単分子層は, 分子数密度が高いほど, また, 溶液中での修飾分子鎖の膨潤状態が高いほど分散に有利であることがわかった. この他, 粒子のサイズとサイズ分布がその分散状態を大きく左右することも明らかにした.

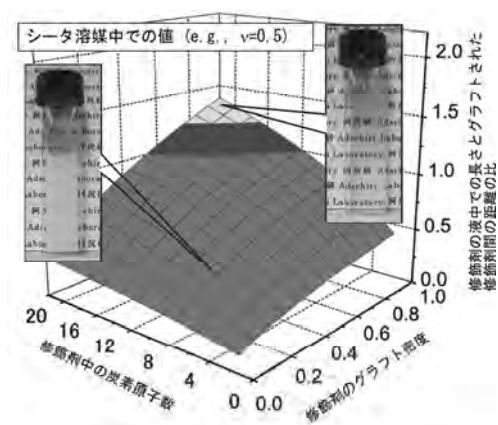


図1 ハイブリッド  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の有機溶媒への分散に対する表面修飾剤 SAM の影響

### 3. 新規界面化学特性制御手法の開発に関する研究

近年、様々な材料を“インク”に電子回路やナノ構造などを自在にプリントするプリンタブルテクノロジーの実現に注目が集まっている。特に、金属や金属酸化物ナノ粒子をインクにもいることができれば、その無機材料のユニークな特性をプリンタブルテクノロジーに実現することができる。単層吸着制御された  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子上に  $\text{TiO}_2$  をスパッタし、その後、400 度でアニールを行う固相エピタキシャル法を利用することで、アナターゼ  $\text{TiO}_2$  が  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子上に選択的に結晶成長することを見出した。(図 2)この方法を用いることにより、ナノスケールのヘテロ界面を有する構造をプリンタブルテクノロジーに導入できる可能性がある。

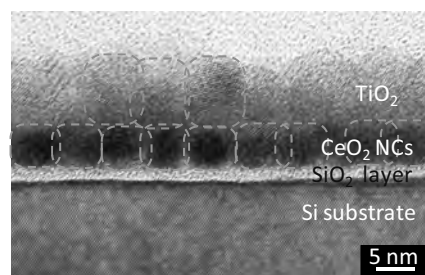


図 2 単層制御された  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子上に結晶成長したアナターゼ  $\text{TiO}_2$

### 4. 流通式水熱反応装置における混合の可視化に関する研究

中性子線は水素原子で良く散乱される一方、鉄やクロム原子などでは散乱されにくい。我々はこの特徴を活用し、中性子線の透過像を用いることで、ステンレス合金製チューブから構成される流通式反応装置内で超臨界水と室温水が混合する様子を可視化することに成功した。図 3 に像を示す。今後、さまざまな混合条件の可視化を行うと共に流体シミュレーションを行うことで、臨界点近傍で物性が急激に変化し、さらに層流・乱流状態を経る超臨界水の流体シミュレーションの精度を確認する。

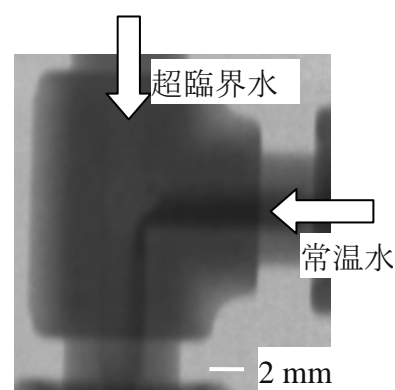


図 3 超臨界水の混合部の中性子線像

### 5. 超臨界表面修飾ナノ粒子の流通式合成プロセス開発に関する研究

有機修飾金属酸化物ナノ粒子の合成には金属源に対し高い溶解度をもつ水が有効である。超臨界水を反応場として用いた場合の粒子合成機構を解明できれば高機能粒子の合成が可能になると考えられる。そこで機構解明を目的として昇温部を最大で 6 段に分けた滞留時間制御、多段温度制御が可能な流通式反応装置を開発した(図 4)。滞留時間の変化によって有機修飾剤と金属酸化物の形成媒錯体の状態が異なることを見出した。また、微小流路を含むマイクロミキサーを用いた迅速混合の粒子合成への影響の検討も行っている。

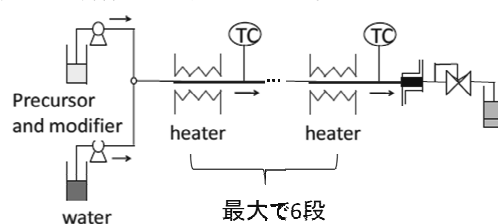


図 4 多段温度制御流通装置

### 6. 新規炭素結晶 K4 格子に関する研究

トポロジーの研究により、全て等価な  $\text{sp}^2$  結合から形成される 3 次元結晶 (K4 格子) の存在が明らかとなっている。この発見に基づき、我々は炭素や BN などから構成される K4 格子の合成を目指している。本年は、計算化学を用いて炭素や BN の K4 格子の構造、エネルギー安定性を評価すると共に、異種元素のドーピングによる構造安定化が可能であることを明らかにした。さらに、計算結果に基づいて合成条件を策定し、K4 格子の合成を目指した実験を行っている。

**【研究活動報告】 光物質科学研究分野 (2011. 1~2011. 12)**

教 授：佐藤 俊一  
助 教：中村 貴宏，小澤 祐市  
産学連携研究員：スニル ヴィアス，ユリアティ ヘルバニ (2011.10~)  
技術補佐員：大沼ともみ  
大 学 院 生：ユリアティ ヘルバニ，サミウル サルカル，宮島啓介，  
加納 顕，武井 章生，竹内 龍志，奥畑 佑介，東海林  
辰也，松本 健一

本研究分野は、レーザー光が持っている高いポテンシャルを生かした新しい素材・材料・物質のプロセスおよび分析・評価方法の開発を目指している。特に、波長、スペクトル幅、強度、偏光・位相・強度分布などにおいて、格段に優れた特性を持った最先端のレーザー技術を駆使した物質科学への応用研究を志向している。具体的なテーマとして現在は、高強度レーザー場を用いた微細構造作製プロセスの開発と新機能発現、ベクトルビームの新機能探索と材料科学への応用展開を中心に進めている。

本年は2名の修士課程および1名の博士課程学生が課程終了し、新たに3名の修士課程および博士課程学生と産学連携研究員が研究活動に加わった。2011年の主な研究成果は以下の通りである。

**1. 高強度レーザー場を用いた金属・合金ナノ粒子の生成**

パルス幅がフェムト ( $10^{-15}$ ) 秒の超短パルスレーザー光を光の回折限界近くまで集光することにより、焦点近傍において  $10^{12} \text{ W/cm}^2$  以上の非常に強い光の場を生成することが可能である。このような強い光の場を高密度の水中で発生させた場合、多光子吸収やなだれ光イオン化などの非線形光学効果によって水の光分解が生じるが、この過程で生じる遊離電子 ( $e_{aq}^-$ ) や水素ラジカル ( $H^\bullet$ ) などの励起種が非常に強い還元力を持つため、金属イオンが生じる場合にはこれらに対して還元剤として作用し金属粒子が形成されることが分かっている。本研究分野ではこの反応を金属・合金ナノ粒子作製手法として応用し様々な知見を得ている。昨年度までに、各種金属イオンを含む各水溶液中への高強度レーザー照射により、シングルナノメートルオーダーの金、白金、銀、パラジウム、銅ナノ粒子の作製に成功するとともに、二種類の金属イオンの水溶液を所定のイオン混合比で混合した水溶液を対象とすることで組成を制御した全率固溶の合金ナノ粒子についても作製することにも成功している。すなわち、金イオンならびに銀イオンを含む水溶液を所定の割合で混合した混合水溶液へのレーザー照射により、組成を制御した金-銀合金ナノ粒子の作製に成功するとともに、バルクでは作製が困難な全率固溶の金-白金ナノ粒子の作製にも成功している。本研究分野ではこれまで得られた知見を元に、金、白金および銀三種類の金属イオンを含む混合水溶液への高強度レーザー照射により、組成を制御した金-白金-銀三元系合金ナノ粒子の作製に成功した。これまで得られた結果は、通常的手法では作製が困難である多元系合金ナノ粒子についても、本手法は、フェムト秒パルスレーザーを強く集光することによってはじめて達成される強い光の場を利用して、物質を作製するというこれまでにない発想の物質合成プロセスであり、新規物質の創生が期待される。さらに、複雑な合成プロセスを必要としない極めて簡便な手法であるとともに、反応性の高い化学物質も全く添加していない環境負荷の低い手法であることも大きな特長である。今後は、金属-酸化物あるいは金属-炭素ハイブリッド材料のナノ粒子作製などさらに多くの材料に応用を広げる予定である。

**2. 冷凍ターゲットを用いたパルスレーザー堆積法による薄膜作製**

パルスレーザー堆積 (PLD) 法は薄膜作製手法の一つとして知られているが、PLD法による製膜の際にピーク強度の高いフェムト秒パルスレーザーを用いた場合、アブレーションにより発生するプラズマの高エネルギー特性によって  $sp^3$  結合など高い結合エネルギーを有する薄膜の作製に有利であるとされている。一方、PLD法では一般的に焼結体などの固体物質をターゲットとして用いるが、固体ターゲットを用いる場合、ターゲット物質におけるミクロな吸収率の違いやターゲットの劣化によって生じる液滴 (デブリ) やターゲットの破片 (フラグメント) などターゲット由来の粗大粒子が発生し高品質薄膜作製の妨げになるため、照射レーザー強度を抑える必要があるといった矛盾が生じる。この

問題に対して、近年常温・常圧で液体状態の物質を冷却・凝固しターゲット材料として用いることで、パルスレーザーの高エネルギー特性を生かしつつデブリやフラグメントを抑制し、高品質なダイヤモンドライクカーボン（DLC）薄膜の作製に成功したという報告がなされた。本研究分野では、冷凍ターゲットを用いたPLD法による製膜のための専用チャンバーを設計・製作するとともに、冷凍ベンゼンをターゲット材料として用いることで高品質DLC薄膜の作製を試みた。その結果、冷凍ベンゼンターゲットを用いて作製した薄膜の表面観察は、同じレーザーフルエンスを用いてグラファイトを用いて作製した薄膜に比べデブリやフラグメントの堆積が見られず、表面形態に大きな改善が見られた。また、 $sp^3/sp^2$ 結合比の高いDLC薄膜作製のためには、最適なレーザーフルエンス条件があることを明らかにした。本手法は原理的には冷凍可能な様々な物質を対象とした製膜が可能である。今後は様々な種類あるいは混合ターゲットを用いた製膜実験により多元系薄膜の作製にも応用を広げる予定である。

### 3. ベクトルビームレーザー光源の開発とその応用研究

レーザービームの光軸に対し放射状に偏光が分布している径偏光ビームやそれに直交する方位偏光ビームは、よく知られた直線や円偏光には無い様々な特性を有しており、ベクトルビームとも呼ばれる。径偏光ビームは、強く集光することで光軸に対して平行に電場が振動する軸方向電場を焦点に強く発生し、この特異な性質を用いた様々な応用が期待されている。また、径偏光や方位偏光ビームが持つ軸対称な偏光分布は、レーザー加工における高効率化や高品質化に有効であることが指摘されている。ベクトルビームには様々な偏光分布の形態が存在し、その特性や応用技術の可能性には未知な点が多い。本研究では、このようなベクトルビームを用いた応用研究を様々な展開していくため、その発生法の開発および特性の検討を進めている。

#### 3.1. Yb:YAG薄板レーザーによる高品質ベクトルビーム発生

高品質かつ高効率なレーザー発振が期待できるYb:YAG薄板レーザーに着目し、これまで開発してきた偏光選択手法を組み合わせることでYb:YAG薄板レーザー共振器からのベクトルビーム発生に成功した。Yb:YAG薄板レーザー(D+G社, TDM0.05TEC)は、厚さ0.2 mmの薄板状Yb:YAG結晶をレーザー媒質とし、媒質の片面をヒートシンクに接着させることで結晶を一様に冷却できるため、熱的安定性に優れた高品質なレーザー発振が期待できる。このレーザー共振器に対して、方位偏光のみを選択的に反射するフォトニック結晶ミラー(PhCM)を出力ミラーとした共振器を構築した。ドーナツ状強度分布を有するベクトルビームに対して最適な共振器設計を行うことで、方位偏光ビームの直接発振に成功した。発生したビームのビーム品質因子( $M^2$ )は2.2であり、理想的なTE<sub>01</sub>モードに対する値( $M^2 = 2$ )に非常に近い値が得られた。一方で、径偏光のみに対する高反射ミラーを共振器ミラーとした場合においては、 $M^2 = 2.0$ の極めて高品位な径偏光TM<sub>01</sub>モードビームが発生した。今後は、過飽和吸収ミラーを用いた受動モード同期によるベクトルビームでのパルスレーザー発振を試みる。

#### 3.2. 利得分布制御された $\phi$ -cut Nd:YVO<sub>4</sub>レーザーからの高次ベッセルガウスビーム発生

$\phi$ 軸カットNd:YVO<sub>4</sub>結晶をレーザー媒質とした端面励起型レーザー共振器を構築し、励起光を円錐形状のアキシコンレンズを用いて媒質中でリング状となるように集光した。これによりリング状の利得分布を形成し、Nd:YVO<sub>4</sub>結晶の複屈折性を利用したベクトルビーム発生を試みた。平面凹面ミラーからなる共振器の共振器長が安定限界長付近において、非常に幅の狭いリング状強度分布を有するレーザー光が発生した。発生したビームを詳細に見ると多数の節を有する花卉状の強度分布であり、また共振器長に応じて発生したビームの偏光分布は方位偏光から径偏光へと変化した。この強度分布および偏光分布から、発生したビームは高次のベクトルベッセルガウスビームであると考えられる。このような高次のベクトルビームは、伝播や集光に伴う偏光成分の反転作用を有するなど、従来のレーザービームには無い極めて特異な性質を示すことを見出した。今後は、その発生機構や伝播特性についてより詳細に明らかにするために、実験的および理論的な検討を進める。

#### 3.3. 位相変調したベクトルビームの集光特性のシミュレーションによる検証

種々のベクトルビームを強く集光したときの集光特性について数値計算による検討を進めている。本年度は、異なる2種の螺旋状位相の重ね合わせによる位相変調をベクトルビームに付加した場合の集光特性について明らかにした。螺旋状の位相変化量を表すトポロジカルチャージの組み合わせに応じて、焦点における強度分布や偏光分布が変化し、また焦点前後においてその強度分布が回転するといった性質を生み出すことを見出した。



## 【研究活動報告】 ハイブリッドナノ粒子研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：村松 淳司

准 教 授：蟹江 澄志

助 教：中谷 昌史

大 学 院 生：山崎 裕一郎, 松原 正樹, 制野 友樹

柳橋 宣利, 君島 健之, 田中 格, 小田 康史

矢吹 純, 大沼 亜未, 安 昌圭, 小林 裕季, 西田 怜

学 部 生：日野出 充樹, 原 一由

本研究分野ではナノハイブリッド素材の創製について研究活動を行っている。2010年の研究活動としては、以下のように概括される。

### 1. 希少金属資源代替プロジェクト ～ITOナノインク合成～ (図1)

スズドープ酸化インジウム (ITO) 薄膜は高い透明性と導電性を示す。しかしながらインジウムは希少金属であることから、その使用量低減技術開発が急務である。使用量低減のためには、ITO ナノインクパターニングや静電塗布等、新たな薄膜調製法の開発が望ましいと考えられる。本研究では、その基材となる ITO ナノ粒子を液相法により精密にサイズ・形態制御しつつ合成する手法の開発を実施した。その結果、エチレングリコールを溶媒とし、最適塩基を選択することにより、高結晶・低抵抗 ITO ナノ粒子が合成できることを見出した。



### 2. 有機無機ハイブリッド液晶：ナノ粒子液晶化による機能性マテリアル創製 (図2)

有機無機ハイブリッド化によるナノ組織構造形成は、その構造に由来した新規機能の発現に繋がる。本研究では、ナノ組織構造の配列・配向状態を外場により自在に制御することを目的とし、有機無機ハイブリッド化によりナノ粒子に液晶性を付与する研究を行っている。具体的には、単分散球状金ナノ粒子と有機デンドロンとをハイブリッド化することにより、液晶性超格子の自発的形成が可能であり、さらにはその構造が温度により変化することを見出した。

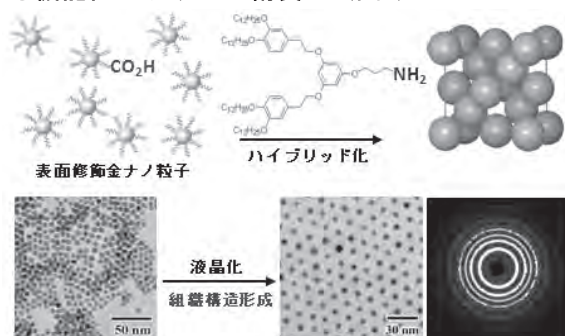


図2 粒子液晶化による液晶性超格子の形成

### 3. 遷移金属ドープ半導体ナノ粒子の作成とその光学・磁気特性制御 (図3)

半導体相へ遷移金属イオンをドープすることで、半導体の性質を持ちつつ磁性を有し、光による磁性制御または磁場による光学特性制御が可能となり、その特性はナノサイズ化による量子サイズ効果より変化するものと考えられる。そこで本研究では、粒径制御可能な遷移金属ドープ半導体ナノ粒子の作成と、異なる粒径がもたらす光学・磁気特性の制御を目的とし、まず Mn ドープ CdS ナノ粒子の合成とその光学特性の検討を行った。

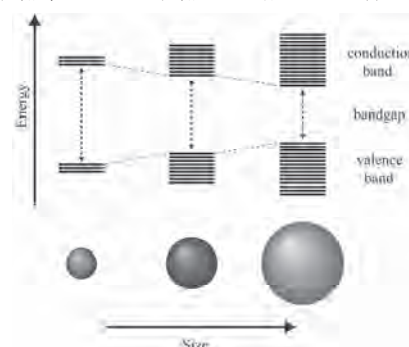


図3 量子サイズ効果の模式図



#### 4. アクティブメンブレンの創製に向けた外場応答性リン脂質の開発 (図4)

脂質二分子膜は、膜タンパクの保持・イオン輸送など、機能材料設計の立場から観て実に魅力的な機能の宝庫である。しかしながら、二分子膜自身は、機能性を発現するというより、むしろ単に機能性分子固定用の土台としての役割を担うのみである。そこで本研究では、脂質二分子膜の構成単位であるリン脂質に着目し、サーモトロピック液晶性分子にリン脂質部位を導入することで、外場によりダイナミックな応答性を示す人工リン脂質、すなわち、人工脂質二分子膜を創製することを目的とし、実際に電場による配向制御が可能であることを見出した。

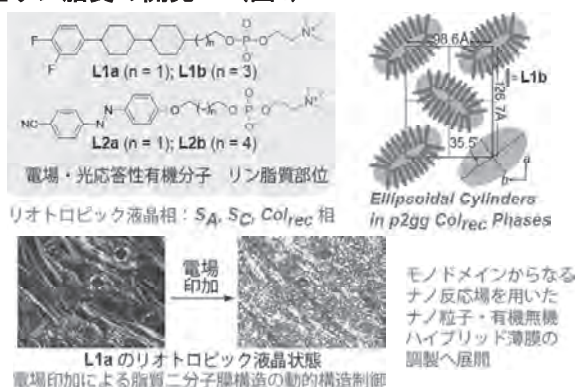


図4 外場応答性人工脂質二分子膜の創製

#### 5. モバイル燃料電池用小型メタノール改質器の開発 (図5)

二次電池に代わる携帯型燃料電池へ水素を供給する方法として、水素生成効率が高く作動温度が低いメタノール水蒸気改質反応を利用した水素供給器の開発が期待されている。そこで本研究では、上記反応に対して高活性を示すアルミナ担持銅-酸化亜鉛触媒ナノ粒子を、表面積の大きいマイクロリアクター内の微細流路に液相還元法によって担持することで、小型高効率水素製造器の開発を目的とした。その結果、銅と亜鉛の出発物質に対してそれらの錯体形成剤（錯化剤）を添加し、還元反応速度を制御することでCu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ナノ粒子を調製・担持することに成功し、その方法を利用することでマイクロリアクター中に触媒ナノ粒子を直接調製・担持させることに成功した。

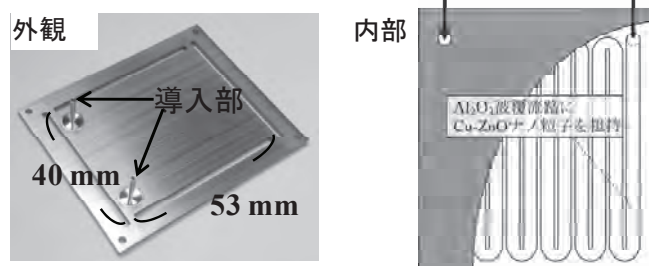


図5 本研究で使用したマイクロリアクター。

#### 6. 非鉛圧電アクチュエーター用微粒子の合成 (図6)

近年、比較的良好な圧電性を示す無鉛系セラミック材料として、ニオブ酸アルカリ系の圧電セラミックスが注目されており、通常固相法で合成されるが、それではナノレベルで原料粉体を均一に混合すること、結晶子サイズや粒界を厳密に制御することはきわめて困難であった。特に粒界は圧電特性や強度などに大きな影響を及ぼすことから、粒界を制御することは圧電セラミックスの特性向上に不可欠であり、粒界の制御が充分でない材料を使用した場合には製品の欠陥や特性の低下等に繋がるおそれがあった。本研究では、アルカリ金属であるナトリウムとカリウムを特定の比率で組み合わせることにより、均一なサイズと特殊な形状を有する二次粒子からなるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を再現性良く合成できることを見出した。また、その圧電特性はデバイス（インクジェットヘッドなどで）可能な動特性結果を得ており、具体的な圧電セラミックス材料への応用段階に入っている。

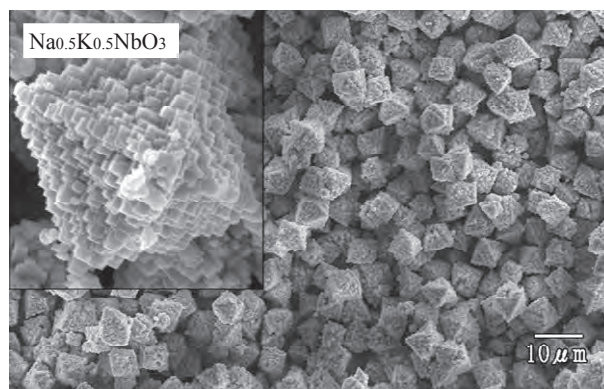


図6 Pd 系錯体構造濃度計算結果

その他、本研究分野においては、多元物質科学研究所内の各研究分野や、金属材料研究所、工学部、他大学、あるいは企業の研究所などと積極的に共同研究の展開をはかっており、多元ナノ材料研究センターに課せられた社会的要請に応えるべく、研究を進めている。

**【研究活動報告】 エネルギーシステム研究分野** (2011. 1~2011. 12)

教授(兼任)：水崎 純一郎

准 教 授：佐藤 修彰

助 教：桐島 陽

大 学 院 生：北脇 慎一, 富崎 真, 筒井 菜緒, 高山 晶喜

学 部 学 生：福田 祐平, 斎藤 祐樹, 品川 拓也, 紀室 辰伍,  
久野 温

本研究分野では、2011年4月に工学研究科博士課程前期1年の高山晶喜君、工学部3年の紀室辰伍君、久野温君を、また同年9月に工学研究科博士課程後期1年の富崎真君を新たにメンバーに迎えた。基幹エネルギーとして原子力の利用は人類の将来を左右する重要技術であるが、3.11の東日本大震災による福島第一原発事故により、エネルギー政策や原子力開発への見直しが必定である。本研究室では、土壌、樹木等における環境放射能調査や、原発サイト内における汚染除去、サイト外における放射能汚染評価と除染対策など、環境修復支援を中心に活動した。2011年の研究活動としては、以下のように概括される。

**1. 硫化物再処理法の開発**

核燃料サイクルにおける使用済核燃料の再処理法について、従来の湿式法に代わる乾式法として硫化物を用いる半乾式再処理法の開発を進めている。使用済核燃料中に含まれる核燃料物質(U,Pu)や数千年にわたる長半減期を有するマイナーアクチノイド(MA:Np, Am)および核分裂生成物(FP: $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{152}\text{Eu}$  etc)について、トレーサーを添加した $\text{U}_3\text{O}_8$ 試料を用いて硫化および酸溶解処理を行い、 $\alpha$ 線および $\gamma$ 線スペクトロメトリーにより放射能強度を求め、ウランとの分離について検討した。また、今年度は従来の熱処理による試料の硫化処理に加え、遊星ボールミルを用いたメカノケミカル処理による試料の硫化についても検討を行った。

**2. 乾式再処理プロセスに関する研究**

原子力発電開発における軽水炉, 革新炉, 高速炉サイクルへのフレキシビリティを有し, かつ核拡散抵抗性廃棄物低減に対応する次世代再処理法として, ハロゲンや酸化物を用いる乾式プロセスの研究を進めている。今年度は、モリブデン酸といった酸化物融体中でのウランの溶解や分離挙動についてXRD測定や、熱重量分析、分光分析を行い、ウランとモリブデン酸との反応および構造について検討した。

**3. 湿式再処理プロセスに関する研究**

次世代核燃料サイクルの再処理におけるガラス固化の負担を軽減する高レベル放射性廃液調整技術を開発することを目的として、高レベル放射性廃液ガラス固化の妨害となるモリブデン(Mo)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)の高レベル廃液からの分離除去及び不溶解残渣を個別処理する高度化処理の技術開発を日本原子力研究開発機構、京都大学、大阪大学および電力中央研究所と共同で進めている。本研究分野では、Mo 分離後の高レベルからの溶媒抽出法によるPd 分離プロセス開発を担当し、複雑な抽出挙動をとるPd の抽出反応系の熱力学データの取得を進めている。本年度は構成元素がC, H, O, Nのみであり、焼却時に有害な気体を発生しないCHON系抽出剤の一つである、オキシム類抽出剤とPdの抽出反応熱を評価し、抽出エンタルピーを求めた。

#### 4. 核種の地中移行に及ぼす地下水中の天然コロイドの影響評価

高レベル放射性廃棄物やTRUを含む廃棄物の地層処分の安全評価においては、遠い将来、長半減期の放射性核種がガラス固化体から溶出し、地下水を媒体として生態圏へ移行するプロセスの評価が特に重要となる。本研究では、このプロセス評価の高度化を目指して、地水圏環境に広汎に分布する組成の不均質な高分子有機コロイドであるフミン物質や土壌コロイド等と、放射性廃棄物中の放射性核種との相互作用について溶液化学的な評価を行っている。今年度は日本原子力研究開発機構や京都大学との共同研究により、北海道幌延地区の深部地下水中に含有されるコロイドを採取・分析を行い、実地下水中に含まれるコロイドの性情について調査した。

#### 5. 金属イオンの錯生成エンタルピーの熱量滴定法による決定

放射性廃棄物を処分する際、放射性核種がガラス固化体から溶出し、地下水を媒体として生態圏へ移行するプロセスにおいては放射性核種の溶解や地下水に含まれる諸物質との種々の収着分配や錯生成が問題となる。これらの反応の機構を理解することは、廃棄物処分安全評価の高度化に資する。そこで、等温型カロリメーターによる熱量滴定により、アクチノイドやその他の金属イオンと重要物質との錯生成における熱力学量（平衡定数、エンタルピー、エントロピー）を求め、反応の熱力学的理解を進めている。今年度は、本手法を核種と鉱物の相互作用に適用し、表面錯体形成反応の熱量の測定を進めている。

#### 6. 水素副生型イオウ固定プロセスの開発

イオウ需給サイクルにおけるエネルギー製造と環境保全のあり方を研究している。本年度は、排ガス中の二酸化硫黄を利用して、臭素を用いるブンゼン反応により水素と硫酸製造するプロセス（BSプロセス）について、特に、臭化水素を含む硫酸溶液からの臭化水素の分離について加圧型反応管を用いて蒸発実験を行い、分離特性に及ぼす温度や圧力等の影響について検討した。

#### 7. レアメタルの素材プロセッシングに関する研究

レアメタルの中でも、供給不安抱える希土類について、供給資源の多様化を目指した資源戦略に基づいた鉱石処理プロセスの開発を進めている。特に、本年度はレアメタルグリーンイノベーションプロジェクトにより、機器分析装置等を設置し施設の基盤整備を進めた。また、H24年度の施設改修工事について検討するとともに改修に係る放射線施設の承認使用に係る変更申請や、核燃料施設の許可使用に係る変更申請を行い、承認を得た。

#### 8. 福島原発事故に係る環境修復支援活動

福島第一原発事故に関して、放射能測定による環境汚染評価や、高濃度汚染水中のセシウムやストロンチウム除去実験、さらには水田、果樹園等現地における除染試験を行い、環境修復への支援活動を行った。また、放射化学会や原子力学会を通じて、文部科学省実施の土壌汚染評価プロジェクトへの参加、除染に関する講演会への参加および環境省環境除染プラザにおけるアドバイザー等の支援活動を行った。

#### 9. 原子力人材育成プログラム開発

原子力分野における持続的な技術開発のために人材育成が不可欠である。特に核燃料サイクルにおける基礎化学技術に関して、国際的な人材育成プログラムを実施した。

## 【研究活動報告】

## 電子分子動力学研究分野 (2011.1~2011.12)

教 授 : 上田 潔  
 助 教 : 奥西 みさき, 福澤 宏宣  
 産学官連携研究員 : 本村 幸治, Ma Ri  
 学振外国人特別研究員 : Mondal Subhendu  
 大 学 院 生 : 坂井 健太郎 (D3), 木村 美紅 (M1)  
 交 換 留 学 生 : Wang Chungheng

本研究分野では孤立原子・分子・クラスターにおける電子分子ダイナミクスと制御に関する研究活動を行っている。2011 年の研究活動としては、以下のように概括される。

### 1. 強光子場中でのレーザー励起再散乱電子分光法による電子・分子イオン弾性衝突散乱断面積の実験的抽出と理論計算との比較

物質の構造を決定するために、原子間距離と同程度の波長の単色X線を用いた X 線回折がよく用いられる近年、構造変化・相転移を起こしつつある系の X 線回折時分割測定に多大な関心が寄せられている。我々は X 線の代わりに、高強度のレーザーで誘起した再衝突電子を用いた電子散乱実験を行うことで、分子の構造変化をフェムト秒の時間スケールで捉えることを目標に研究を行っている。

分子をターゲットとした実験では、再散乱電子の空間運動量分布はレーザーの偏光方向 (=再衝突電子の衝突方向) に対して分子がどのように配向しているかに強く依存する。従って、気相中のランダムに配向した分子の場合、さまざまな配向の分子での電子と分子イオンの弾性散乱による再散乱電子運動量分布の重ね合わせとして観測される。

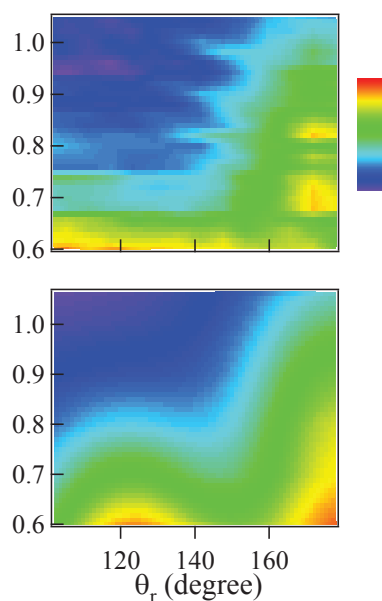


図 1-1. 電子・分子イオン弾性衝突による微分散乱断面積の衝突運動量依存

$C_2H_4$  分子を対象とし、様々なレーザー強度で再散乱電子の 2 次元運動量分布を測定した[1.1]。図 1-1 は、得られた運動量スペクトルから実験的に抽出した電子・分子イオン弾性衝突による微分散断面積の衝突運動量依存であり、下図はその理論計算値である。計算では、高強度レーザーによる分子のイオン化確率の配向方向依存性の計算値を用いて、それぞれの分子配向に重みを付けて平均化を行っている。理論計算と広範囲で比較的良好一致を示すことから、非直線多原子分子においても強光子場中での再散乱電子の 2 次元運動量分布の測定から電子・イオン衝突微分断面積を見積もることが可能であることを示した。このことは、分子構造に関する知見を本実験手法で得ることが原理的に可能であることを示している。

本研究は電気通信大学と米国・テキサス A&M 大学との共同研究である。

[1.1] C. Wang et al, to be submitted.



## 2. 極紫外自由電子レーザーによる He 原子の2光子イオン化過程に関する研究

本研究では、理化学研究所播磨研究所の極紫外自由電子レーザー (EUV-FEL) 施設、SCSS 試験加速器を用い、He 原子の2光子イオン化による光電子角度分布 (PAD) を TDSE 計算と速度画像型電子分光により研究した[2.1, 2.2]。

図 2.1 に He 原子に光子エネルギー 20.3, 21.3, 23.0, 24.3 eV の FEL 光を集光し照射した際の PAD を示す。ここで 20.3 eV は He 原子の最低励起エネルギーよりも低いので、この光子エネルギーでは非共鳴2光子イオン化が起こり、21.3 と 23.0 eV は He 原子の  $1s2p\ ^1P$  と  $1s3p\ ^1P$  状態への励起エネルギーに相当するので共鳴2光子イオン化が起こる。また 24.3 eV 付近には He 原子の Rydberg 状態が密に存在する。FEL 光の集光点におけるパワー密度は約  $2\text{--}3 \times 10^{14}\text{ Wcm}^{-2}$  である。赤線は実験、青線は計算により得られた分布であり、実験と計算の結果は良く一致している。PAD は光子エネルギーに依存していることが分かる。

本研究で得られた PAD は s 波と d 波の干渉による結果であり、s 波と d 波の強度比 ( $W$ ) および位相シフトの差 ( $\Delta$ ) によって決定される。図 2-2 に PAD から抽出した  $W$  と  $\Delta$  を示す。これらの解析から共鳴2光子イオン化と非共鳴2光子イオン化の競争が観測されていることが明らかになった。

本研究は、東京大学、京都大学、理化学研究所、高輝度光科学研究センター、ドイツ、オランダ、スウェーデン等との国際共同研究である。

[2.1] K. L. Ishikawa and K. Ueda, Phys. Rev. Lett., 108, 033003 (2012).

[2.2] R. Ma et al., submitted.

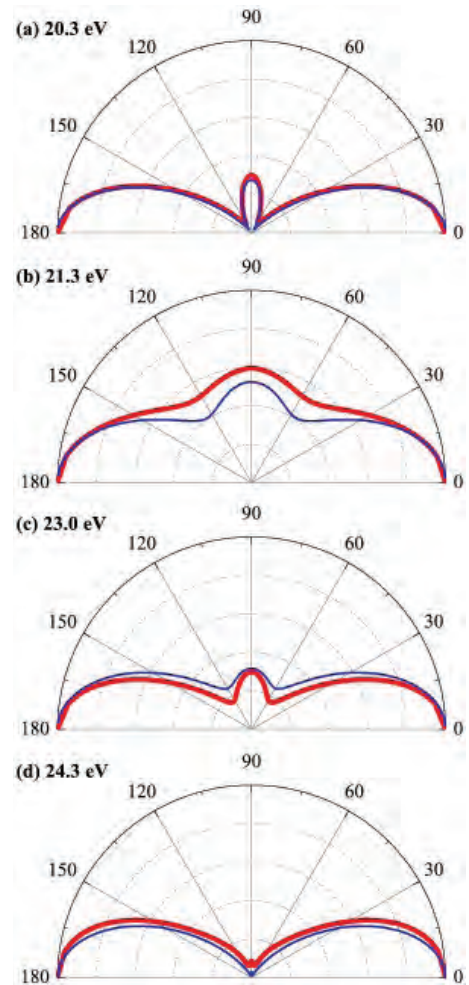


図 2-1. He 原子の 2 光子イオン化における光電子角度分布。(赤線: 実験結果、青線: 理論計算結果)

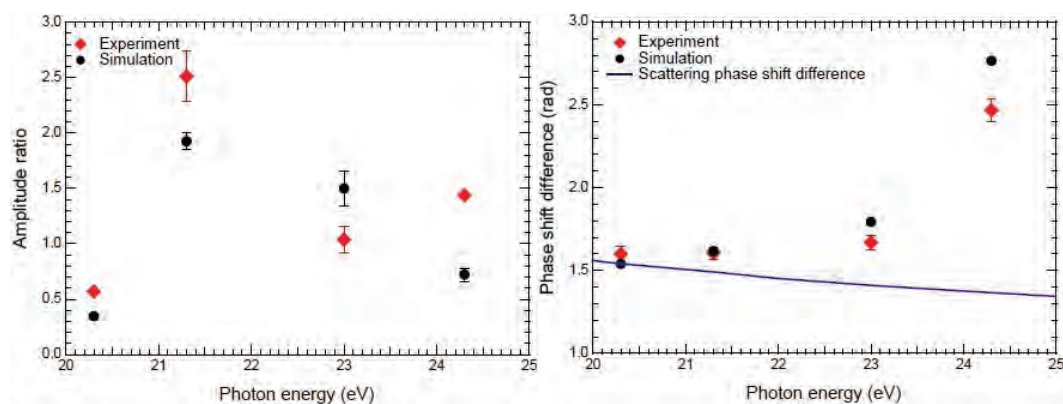


図 2-2. He 原子の 2 光子イオン化における s 波と d 波の強度比(左)と位相シフトの差(右)。(赤印: 実験結果、黒印: 理論計算結果)

### 3. X線自由電子レーザーを用いた多元分光

X線領域のレーザーは、自由電子レーザーによってのみ得ることができ、現在X線自由電子レーザー(XFEL)施設は、アメリカのLCLS日本のSACLAのみが存在している。本研究では理化学研究所播磨研究所に建設されたSACLAを用いる研究のために、荷電粒子や蛍光、散乱X線等を同時に計測する新しい多元分光装置を開発し、全く新しい分光法の確立を目指すものである。図3-1に多元分光装置の模式図を示す。

図3-2にXe原子にXFELを照射して得られるイオンの価数分布を示す。観測された分布はこれまで放射光等で観測されていたものとほぼ一致した。このことから、イオン検出系が正常に動作していること、高強度で期待されていた2光子過程はほとんど起きていないことが確認された。計算上は十分に観測されるはずであった2光子過程がほとんど観測されないのは、本実験ではX線強度が設計値に達していないこと、あるいは1  $\mu\text{m}$ までの集光ができていないことが原因と考えられる。電子計測からも、電子計測系は設計通り動作することが確認できたが、2光子過程に由来する信号は確認できなかった。

さらにpnCCD X線検出器の動作テストとして、銀クラスター等の試料をカプトンフィルム上に塗布したものをホルダーに載せ、ショットバイショットのX線散乱を観測した。図3-3にシングルショットイメージの例を示す。

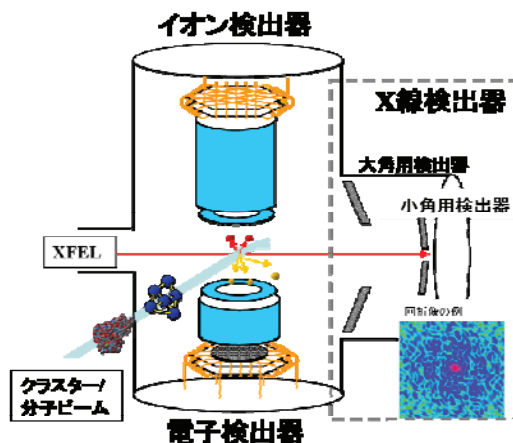


図3-1. 多元分光装置の模式図

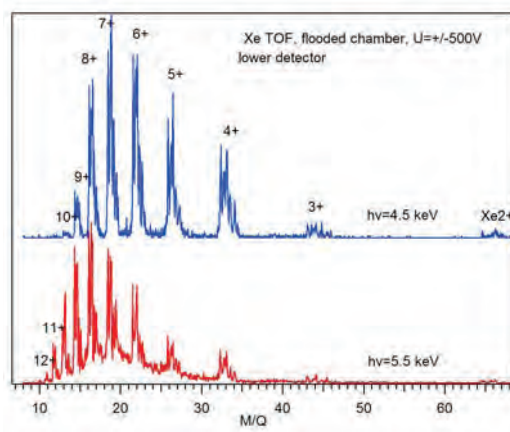


図3-2. 4.5 keV (上)と5.5 keV (下)のXFELパルスでイオン化されたXe原子イオン価数分布

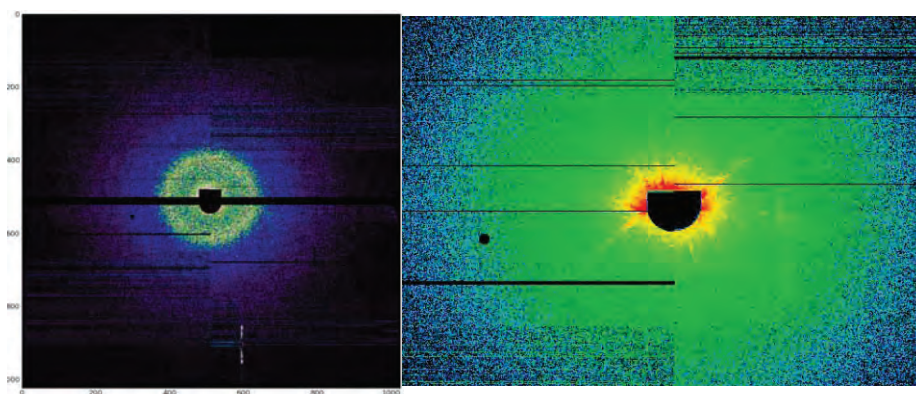


図3-3. シングルショットイメージング。左 Agナノ粒子、右 LiMgNiOナノ粒子。

本研究は、京都大学、広島大学、理化学研究所、高輝度光科学研究センター、ドイツ等との国際共同研究である。

#### 4. Ne クラスターにおける Ne 1s 光電子放出角度分布に関する研究

クラスターは孤立分子と凝縮相の間を埋める架け橋として、盛んに研究されている。本研究では Ne クラスターに焦点を当て、Ne 1s 光電子放出について研究した。

本実験は SPring-8 の直線偏光軟 X 線 BL27SU で行われた。用いた光子エネルギーは 887 eV であり、Ne 1s 軌道のイオン化ポテンシャルよりも約 17 eV 高い。Ne クラスタービームは、軟 X 線と垂直に交わり、その交点を挟んで向かい合ってイオンと電子の二次元検出器が設置されている。検出器に到達した電子とイオンの位置と時間を計測することにより、電子とイオンの三次元運動量を得た。

1 つのクラスターから放出された  $\text{Ne}^+$  と  $\text{Ne}^{2+}$  の運動エネルギー分布から、 $\text{Ne}^+$  はクラスター表面部、 $\text{Ne}^{2+}$  は中心部から生成されていることが分かった。図 4-1 に、1 つのクラスターから放出された  $\text{Ne}^+$  と  $\text{Ne}^{2+}$  と同時計測された Ne 1s 内殻光電子の放出角度分布を示す。この図では  $\text{Ne}^+$  放出方向は電気ベクトルと平行であり、 $\text{Ne}^{2+}$  放出方向は選択していない。電子は  $\text{Ne}^+$  放出方向により多く分布していることが確認できる。図 4-2 に、非対称性を示す指標として、 $(I_R - I_L) / (I_R + I_L)$  のクラスターサイズ依存性を示す。ここで  $I_R$  は図 4-1 に示した分布の右半分の積算値、 $I_L$  は左半分の積算値である。クラスターサイズが大きくなるほど、分布の非対称性も大きくなっている。 $\text{Ne}^+$  と  $\text{Ne}^{2+}$  の生成位置を考慮すると、観測された非対称性は、光電子がクラスター表面から中心部へ向けて放出された時のクラスターによる弾性散乱によるものだと考えられる。

本研究は、京都大学、産業技術総合研究所、高輝度光科学研究センター等との共同研究である。

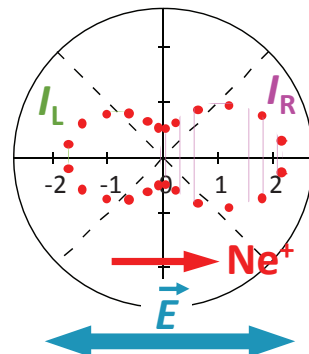


図 4-1.  $\text{Ne}^+$  と  $\text{Ne}^{2+}$  と同時計測された Ne 1s 光電子の放出角度分布。入射光の電気ベクトルの向きは水平方向、 $\text{Ne}^+$  の放出方向を右向きとしている。

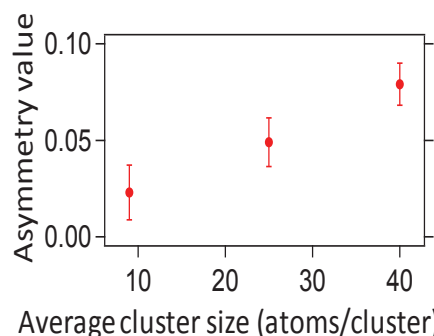


図 4-2.  $\text{Ne}^+$  と  $\text{Ne}^{2+}$  と同時計測された Ne 1s 光電子の非対称性パラメーターのクラスターサイズ依存性

[4.1] K. Sakai *et al.*, to be submitted.

## 5. Ar ダイマーにおける Ar 2p→3d 共鳴オージェ過程後の ICD 過程に関する研究

イオン化された励起原子において、原子内での電子緩和がエネルギー的に不可能な場合でも、近接原子が電子を放出することで脱励起することがある。この過程は「原子間クーロン脱励起 (ICD; Interatomic Coulombic Decay)」と呼ばれる。本研究では、Ar 2p 電子を 3d 軌道へ光励起させ、共鳴オージェ過程後に起こる ICD 過程を観測した。

本実験は SPring-8 の直線偏光軟 X 線 BL27SU で行われた。用いた光子エネルギーを Ar  $2p_{3/2}^{-1} 3d$  遷移エネルギーである 247 eV に設定した。Ar ガスの超音速クラスタービームは、軟 X 線と垂直に交わり、その交点を挟んで向かい合ってイオンと電子の二次元検出器が設置されている。検出器に到達した電子とイオンの位置と時間を計測することにより、電子とイオンの三次元運動量を算出した。また、一つのクラスターから生成される電子とイオンを多重同時計測することによって、それらの運動量相関に関する情報も得た。特に二量体の実験データでは、運動量保存則を満たすイオン対を選別して総エネルギーを決定することができる。

図 5-1(a) に、生成された  $\text{Ar}^+-\text{Ar}^+$  イオン対の総運動エネルギー (KER; Kinetic Energy Release) 分布を示す。このエネルギーは主にクーロンエネルギーによって与えられるため、KER から解離直前の核間距離を見積もることができる。ピーク位置より得られた核間距離はそれぞれ 3.8 Å と 2.8 Å であった (中性の  $\text{Ar}_2$  の平衡核間距離: 3.8 Å)。図 5-1(b) に、 $\text{Ar}^+-\text{Ar}^+$  イオン対と同時計測された電子の運動エネルギースペクトルを示す。1.8 eV の ICD 電子の生成が確認できる。図 5-1(c) に KER と電子エネルギーの相関マップを示す。ICD 過程では ICD 電子の運動エネルギーと KER の和が一定となるため、ICD 過程はこのマップにおいて傾き -1 の線として現れる。したがって、図中の A, B, C は、以下の共鳴オージェ過程に引き続く ICD 過程に対応すると考えられる。

- A)  $\text{Ar}_2 + h\nu \rightarrow \text{Ar}^*(2p_{3/2}^{-1} 3d)-\text{Ar},$   
 $\text{Ar}^+-\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+(3p^{-2}(^1D)3d^2D)-\text{Ar} + e_{\text{Auger}},$   
 $\text{Ar}^+-\text{Ar} \rightarrow 2\text{Ar}+(3p_{3/2}^{-1}) + e_{\text{ICD}}^- (\sim 1.8 \text{ eV})$
- B)  $\text{Ar}_2 + h\nu \rightarrow \text{Ar}^*(2p_{3/2}^{-1} 3d)-\text{Ar},$   
 $\text{Ar}^+-\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+(3p^{-2}(^3P)4d)-\text{Ar} + e_{\text{Auger}},$   
 $\text{Ar}^+-\text{Ar} \rightarrow 2\text{Ar}+(3p_{3/2}^{-1}) + e_{\text{ICD}}^- (\sim 1.6 \text{ eV})$
- C)  $\text{Ar}_2 + h\nu \rightarrow \text{Ar}^*(2p_{3/2}^{-1} 3d)-\text{Ar},$   
 $\text{Ar}^+-\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+(3p^{-2}(^1D)4d)-\text{Ar} + e_{\text{Auger}},$   
 $\text{Ar}^+-\text{Ar} \rightarrow 2\text{Ar}+(3p_{3/2}^{-1}) + e_{\text{ICD}}^- (\sim 3.2 \text{ eV})$

本研究は、京都大学、産業技術総合研究所、高輝度光科学研究センター等との共同研究である。

[5.1] M. Kimura et al., to be submitted.

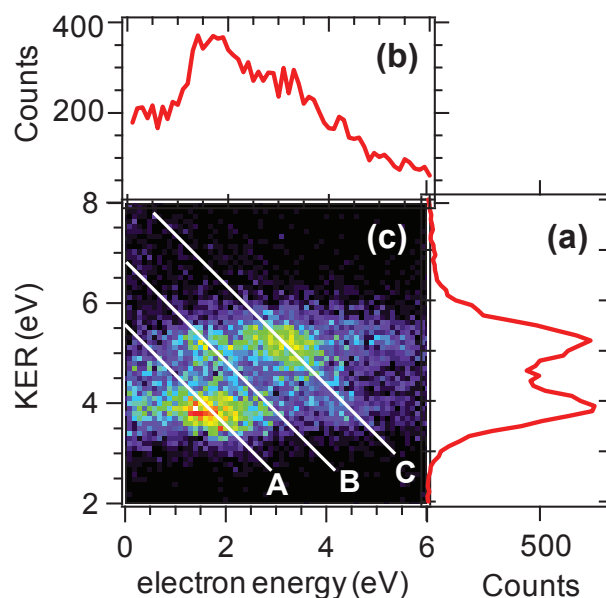


図 5-1. (a)  $\text{Ar}^+-\text{Ar}^+$  イオン対の KER 分布。(b)  $\text{Ar}^+-\text{Ar}^+$  イオン対と同時計測された電子のエネルギー分布。(c) これらの相関図。



## 【研究活動報告】 量子電子科学研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授 : 高橋 正彦  
 助 教 : 渡邊 昇, 山崎 優一  
 事務補佐員 : 鎌田 みのり  
 大学院生 : 鈴木 大介, 川瀬 裕也, 葛西 裕治, 平山 司  
 学部学生 : 江刺 祐太, 遠藤 康

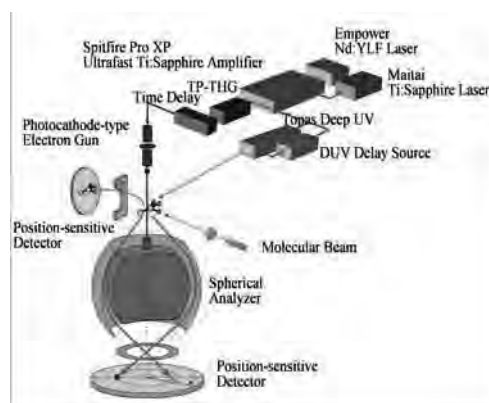
本研究分野は、物質がもつ様々な性質の起源の解明を目指して、電子線非弾性散乱を利用した新しい計測法の開発とその多元物質科学への応用に関する研究を進めている。2011 年の研究活動は、以下のように概括される。

### 1. 極短パルス電子線を励起源とする新しい時間分解分光法の開発と単分子動的過程の解明

化学反応を実時間で観測したいという物理化学者全体の夢は、極短パルスレーザーの発展によって現実のものとなりつつある。これまで、超短パルス電子線の回折像による原子核配置の変化、振動分光法による官能基の振動数変化、あるいは吸収・発光分光などを通して、化学反応途中の系を追跡する試みがなされてきている。これらに対し、本研究分野は、化学反応は物質内電子の運動が先導して起こる核配置の変化であるとして、物質内電子の運動の変化そのものを観測する手法を開発する。

図 1 は、本研究で開発する装置の模式図である[1.1]。これは、我々がこれまで長年に亘って培ってきた(e,2e)電子運動量分光計測技術の開発の実績とサブピコ秒レーザーポンプ・ピコ秒パルス電子線プローブ法とを高度に融合することにより、化学反応の電子レベルでの可視化を目指すものである。予備実験として、安定分子を対象に、パルス電子線を励起源とした電子運動量分光測定にすでに成功している。現在、ポンプ・プローブ実験に向けて準備を進めている。

[1.1] M. Yamazaki *et al.*, to be reported.



### 2. 分子軌道形状の精密マッピングによる反応性・機能性の解明

反応性を初めとする分子の性質の多くが、HOMO など特定の価電子軌道の形状で決まる。本研究分野は、そうした反応性・機能性の普遍的因子を解明することを目指して、単純分子の分子軌道の三次元的な形を運動量空間において直接観察する手法を世界に先駆けて開発した[2.1]。このユニークな手法を原理原則の実証に止めず自然科学の広範な分野で活用するため、信号検出感度および電子運動量の観測範囲を共に桁違いに改善した、究極的な(e,2e)電子運動量分光計測技術の開発を行った[2.2]。これにより、信号強度と trade-off の関係にあるエネルギー分解能の向上を図り、様々な機能性をもつ大きな分子まで実験の対象とできる見通しを得た。こうした成果を踏まえ、得られる入射電子ビーム強度は大幅に減少するもののエネルギー幅が極小さい、モノクロメーターを利用した単色電子銃やカーボンナノファイバーを利用した電界放出型電子銃を組み込むことにより、電子準位を密にもつ大型分子の電子軌道形状の精密マッピングを図っていく。

[2.1] M. Takahashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 213202 (2005).

[2.2] M. Yamazaki *et al.*, *Meas. Sci. Technol.* **22**, 075602 (2011).

### 3. (e, 2e) 電子運動量分光による二重イオン化の研究

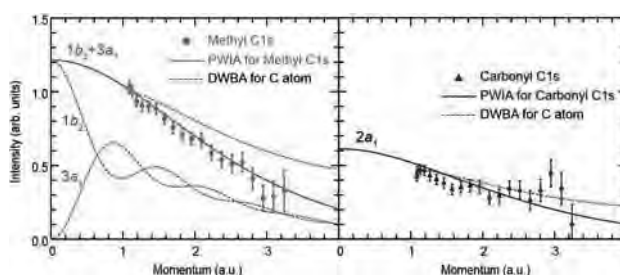
電子線コンプトン散乱で起こる二重イオン化過程を利用すれば、物質内の電子相関を直接的にプローブすることが可能である。希ガス原子を対象とした電子衝撃二重イオン化ダイナミクスに関する我々の研究成果を踏まえて、基礎・応用の両面で重要な水分子の電子構造研究を行った。SAC-CI 理論計算との比較から、二重イオン化過程に対する mono pole 遷移強度の分布を実験的に明らかにした[3.1]。

[3.1] D. B. Jones *et al.*, *Phys. Rev. A* **83**, 012704 (2011).

### 4. (e, 2e) 電子運動量分光による内殻電子イオン化の研究

我々は一連の画像観測(e,2e)電子運動量分光装置の開発により検出効率の桁違いの改善を図ってきた。の成果を利用して、上記の二重イオン化と同様に断面積が小さいが故にこれまで本分光の対象とすることが困難であった、原子に局在する内殻電子のイオン化の研究に着手した。

CF<sub>4</sub> 分子の C1s 内殻電子イオン化遷移の電子運動量分布と理論計算との比較から、非弾性散乱電子や電離電子が散乱される際に周囲の F 原子の影響を無視できないことが明確に分かった[4.1]。さらに、図 2 に示すように、アセトン分子の研究では、化学シフトを利用してカルボニル基とメチル基の C1s 内殻電子イオン化を分離した実験を行い、C原子が置かれた環境の違いが電子運動量分布に及ぼす影響を調べた[4.2]。



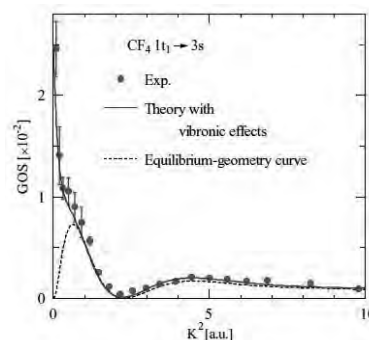
[4.1] N. Watanabe and M. Takahashi, *J. Phys. B* **44**, 105201 (2011).

[4.2] M. Yamazaki *et al.*, in preparation.

### 5. 電子エネルギー損失分光による一般化振動子強度の研究

一般化振動子強度分布(GOS)は物質の電磁的相互作用一般の統括的理解を与える基本的物性であるが電子相関を取り込んだ多原子系の GOS 計算が容易ではないため、高精度計算の対象は二原子分子程度までの単純系にほぼ限定されていた。

こうした状況のもと、我々は多原子分子を標的として GOS の研究を開始した。図 3 は、CF<sub>4</sub> 分子の励起エネルギー12.6 eV の遷移に対する実験結果である。この遷移は一般には光学禁制遷移と帰属されており、その GOS は移行運動量  $K$  がゼロの極限(光学的極限)で強度をもたないことが予想される。しかし、この予想とは異なり、実験結果は大きな強度を示す[5.1]。さらに、我々は EOM-CC (Equation Of Motion – Coupled Cluster) 法に基づく理論的波動関数を用いて分子一般の GOS を高精度計算する手法を開発し、その強度の起源を vibronic coupling 効果に明確に帰着した[5.2]。



[5.1] N. Watanabe *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 064307 (2011).

[5.2] N. Watanabe *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134**, 234309 (2011).

### 6. 配向分子の電子エネルギー損失分光法の開発

本研究の目的は、あらゆる分子配向、幅広い衝突径数領域の電子衝突一般へと実験の視点を移すことにより、電子・分子衝突の立体ダイナミクスに関する新しい研究分野を開拓することである。現在、直線分子の内殻電子イオン化を対象とした非弾性散乱電子と解離イオンを同時計測する装置の開発を進めている[6.1]。

[6.1] N. Watanabe *et al.*, to be reported.

## 【研究活動報告】

## 構造材料物性研究分野 (2011.1~2011.12)

教 授 : 野田幸男

准 教 授 : 木村宏之

助 教 : 鬼柳亮嗣 (2011.3 転出), 坂倉輝俊 (2011.4 赴任)

博 士 課 程 : 石川喜久

修 士 課 程 : 玄知奉 (2011.3 卒業), 堀尾 哲 (2011.3 卒業), 林 勁 (2011.3 卒業),  
山崎健太, 藤山 聖, 萩谷 聡 (2011.4 進学), 古川圭作 (2011.4 より), 山下淳史 (2011.4 より)

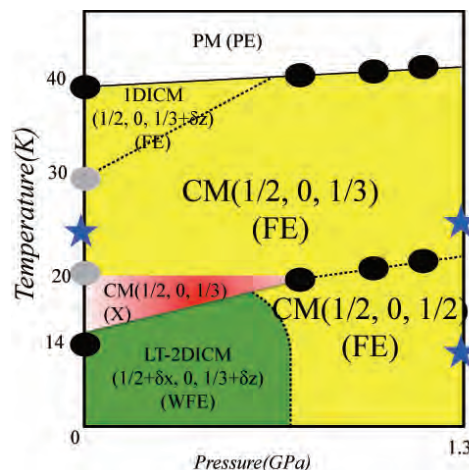
学 部 生 : 中野隆裕 (2011.4 より)

教育研究支援者 : 福永 守

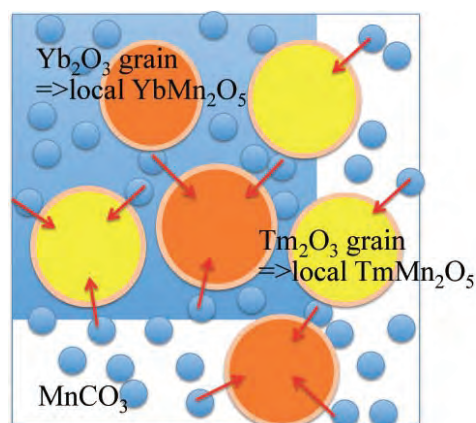
本研究分野ではX線・中性子を使用して、物性の構造的起源(構造物性)についての研究活動を行っている、また、そのための計測技術や装置の開発も行っている。2011年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 中性子回折による  $^{153}\text{EuMn}_2\text{O}_5$  の低温・高圧下での磁気構造解析

$\text{RMn}_2\text{O}_5$  系の物質 ( $\text{R}=\text{rare earth, Y, Bi}$ ) は強誘電秩序と磁気秩序が同時に逐次相転移することが我々の研究から分かっている。 $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  の  $\text{Eu}$  を中性子実験のために同位元素置換した大型単結晶を用いて韓国原子力研究所の HANARO 原子炉に設置している中性子四軸回折装置で低温・高圧下の中性子磁気構造解析を行い、その磁気構造を決定した。この装置は、我々の開発した中性子四軸回折装置 FONDER のノウハウを取り入れて改良されてきた装置である。図は実験を行った温度-圧力相図内の場所である。(25K, 1.3GPa) と (10K, 1.3GPa) での磁気構造解析に成功した。今回の実験結果と (25K, 0GPa) のこれまでの結果とを比較して、 $\text{Mn}$  のもつスピン構造と強誘電性に関して議論した。得られた磁気構造は、サイン波で波数が  $(1/2, 0, 1/3)$  から  $(1/2, 0, 1/2)$  に変化していると解釈でき、スピンの変調として同一構造であることが分かった。このことは、どの相でも  $b$  軸方向に電気分極が出ていることと関係している物と思われる。

2.  $(\text{TmYb})\text{Mn}_2\text{O}_5$  混晶系の強誘電・磁気秩序に関する組成-温度相図

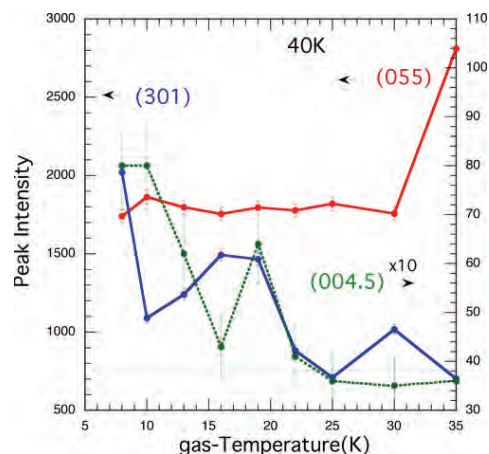
$\text{RMn}_2\text{O}_5$  系の磁気誘電相図を理解するために、磁気整合相が存在する  $\text{TmMn}_2\text{O}_5$  と磁気整合相が存在しない  $\text{YbMn}_2\text{O}_5$  との混晶系の相図を作成した。磁気秩序と強誘電性の関係には  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  鎖が重要と考えられているが、 $(\text{TmYb})\text{Mn}_2\text{O}_5$  混晶系では、この  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  鎖を保ったまま磁気整合相を消失させることが出来ると期待される。まず、固相反応で粉末セラミックス試料を作成して、誘電率、帯磁率の測定を行い相図を決定した。しかしながら、相転移温度点で、二つの相が混在しているように見えたので、J-PARC の中性子粉末回折装置 i-MATERIA を使用して結晶構造解析を行った。その結果、



(TmYb)Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 混晶系を固相反応で作成したのでは、原材料の Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に MnCO<sub>3</sub> の Mn が拡散して溶け込んで、それぞれの領域で TmMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と YbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が不均一にできていることが分かった。これを解決するために、フラックス法で溶融状態で単結晶を作成し、韓国原子力研究所の HANARO に立ち上げ中の中性子二次元湾曲検出器で測定して構造解析したところ、完全に均一な試料ができていることが判明した。

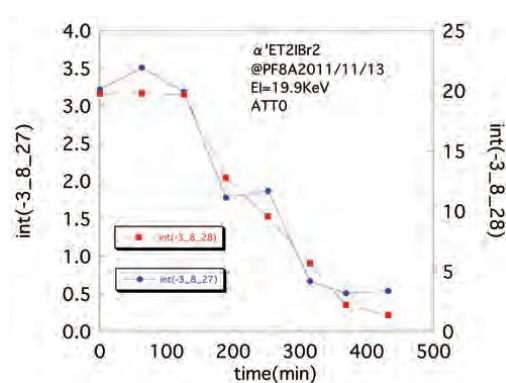
### 3. 放射光を用いたマルチフェロイック物質 YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の強誘電性と原子変位の研究

RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の物質 (R=rare earth, Y, Bi) は磁気誘起の強誘電相転移をすることが分かってきた。その磁気構造は中性子回折によりかなりの精度で分かってきている。一方、電気分極を作っている原子変位に関しては実験的困難さからまだ誰も測定できていない。その理由は、原子変位の大きさが 100 fm 程度と通常の強誘電体の 1/100 程度しかないためである。さらに、秩序変数の出現する場所が、逆格子の Bragg 反射と同一の  $q=0$  の場所であり、多重反射の影響による偽の強度が測定の邪魔をすることがよく知られている。この多重反射の影響をできるだけ小さくするための測定法の開発を開始した。高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 (Photon Factory) で、ヘリウムガス吹きつけ法による低温での実験を行い、YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の強誘電相転移に伴う  $q=0$  の秩序変数をいくつか測定するのに成功した。特に重要なのは、様々な波長を用いて、データの整合性を見ることである。このデータとこれまで SPring-8 で収集したデータとを合わせて、かなりの確度で強誘電相の空間群を議論できるようになった。詳しい構造を得るためには、さらなる測定法開発と実験が必要である。図は強誘電相転移に伴い発生する (301) 反射と磁歪で発生する超格子反射 (0 0 9/2) の温度変化で、同一温度でこれらの反射強度が発生している。



### 4. 有機導体 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> における電荷秩序型強誘電相転移と結晶構造変化

$\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> [BEDT-TTF: bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene] は代表的な準二次元有機導体である。200 K 以下で電荷秩序相 (II 相) へ、160 K 以下で強誘電相 (III 相) へ、30 K 以下で非磁性相 (IV 相) へ逐次相転移すると報告されている。つくばの Photon Factory 放射光を使用して、この物質の相転移に伴う構造変化を研究した。200K から 160K の中間相 (II 相) では、 $c^*$  方向に超格子反射が観測され、単位胞が  $2c$  になっていることが判明した。160K から 30K までの強誘電相と言われている相 (III 相) ではこの超格子反射が消えることも確認された。さらに低温、30K 以下の非磁性相と言われている相 (IV 相) でも、 $c^*$  方向に超格子反射が観測され、単位胞が  $2c$  になっていることが判明した。放射光の強力な X 線を照射すると、照射量 (照射時間) に伴って放射線損傷がおこり、基本構造と超構造が崩れていくことが分かった。図は、時間と共に基本反射と超格子反射強度が減少していく様子を示す。厚みの違う様々な試料を用いたり、試料の位置を変えながら測定を行って構造解析した結果、III 相が電荷秩序相であること、II 相が III 相の秩序を反位相に積み上げた構造であることが分かった。いくつかの違う条件での実験結果が統合的に整合しているので、この結果はかなり確からしい。したがって、この物質の物性変化は、電荷秩序が様々なパターンを取りながら起こっていると解釈できる。最低温相の構造解析は、クライオスタットを用いて行う必要があり、放射線損傷を避けながらの実験手法を考える必要がある。



**【研究活動報告】 分光化学研究分野 (2011.1~2011.12)**

教 授: 山内 清語

准 教 授: 大庭 裕範

助 教: 松岡 秀人

大 学 院 生: 中森 太郎, 田辺 真奈, 阿部 淳, 高橋 克明,  
伊東 信哉, 神谷 章嗣, 水谷 真一, 石崎 隆敏

本研究分野では、“複合系のスピン化学”を主題にして、電子スピン共鳴 (ESR)とけい・りん光、可視・紫外吸収などを用いて研究活動を行っている。今年の研究成果は、以下の通りである。

**1. 時間分解RSRによる励起状態の研究**

励起三重項の電子状態、電子構造とダイナミクスの研究は、長年の研究テーマであるが、本年はロジウム金属錯体とメビウス分子を対象とした研究を行った。

1. ロジウムコロール錯体の $T_1(\pi\pi^*)$ 状態についてESRスペクトルを観測し、その性質と配位子場の相関を解析している。今年は、 $Rh(py)_2$  錯体についてpyのパラ位をCN,  $NH_2$ に変えた錯体を合成してESR研究を行った。その結果、これらの置換基により $d_{z^2}$ 軌道を代表とする種々のd軌道が変化し、それとともにESRパラメータも変化していることがわかり、これらを用いて、配位子場の大きさの変化を定量的に解析した。これはイスラエルのグロス教授との共同研究である。
2. 京大院理の大須賀教授の合成したメビウス分子についてのESR研究を行った。メビウス分子は、平面分子とは異なり、 $(4n)\pi$ 系で芳香族性を示しねじれた構造を持つと考えられており、種々の方法でこの存在を確認する研究が行われている。ESRでは、窒素原子廻りのスピン軌道相互作用が反映するスピン分極に違いが出ると期待される。測定結果は、同じ分子式を示すヘキサフェリンに平面構造とねじれた構造の2種類の分子の存在が明らかになった。スピンの緩和時間から、ねじれた構造を持つ分子はよりrigidであることがわかりこれがメビウス分子であると結論した。

**2. 溶液中の励起三重項状態の電子構造とダイナミクスの解析**

励起三重項状態の研究は、分子の回転や緩和の問題から低温固相で行うのが一般的であるが、可能であれば機能を発揮する常温で測定するのが望ましい。我々は高粘度溶媒を用いればこれが達成できることに着目して、SH200というシリコンオイル系の分子と流動パラフィンについて詳細な研究を行った。その結果、流動パラフィン・トルエンの混合溶媒が、1-180 cPの範囲で任意の粘度を与え、多くの有機化合物を溶解することがわかった。これを用いて、フラーレンとポルフィリンという典型的な有機化合物の $T_1(\pi\pi^*)$ 状態のESR信号を種々の粘度で解析し、常温の溶液中でも分子の電子構造やダイナミクスの解析を行うことができることを示した。

**3. KuバンドパルスESRの開発と二量子コヒーレンス距離測定による分子構造の解析**

タンパクの適当な部位2箇所にスピンラベルを施し、2量子コヒーレンス(DQC:double quantum coherence)法を用いてラベル間の距離を測定することによる、ナノメートルスケールの構造決定法の開発と応用を行っている。

1. 阪大・荒田研、徳島文理大・植木講師との共同研究として、ヒト心筋由来の筋収縮制御タンパク、トロポニンTnの構造研究を行っている。Ca<sup>2+</sup>センサーを含むサブユニット複合体について、Ca<sup>2+</sup>結合によるヘリックス位置の変化を検討してきた。その結果、2つのヘリックスが10 nm程度動くことを見出した。
2. タンパクの構造のばらつきは、その機能との関連で注目されている。距離の分布としてこれを知ることができるが、用いたラベル自身の自由度による寄与を取り除く必要がある。そのために、分子動力学(MD)計算を導入した。今年はMD計算による構造決定で用いられる距離制限の手法を導入し、DQC距離測定結果を、距離分布も含めて、MD計算に取り入れることを試みた。
3. 当研究所高橋(聡)研との共同研究として、プロテインAのBドメインについて、タンパクのフォールディング機構の一環として、変性過程の構造の研究を一昨年より開始した。本年はスピンラベル化を完了し、



CW-ESR、DQC測定を行った結果、変性過程に応じた線幅とスピン間距離の変化を見出した。これらはタンパクがフォールディングを失う過程における構造と運動性の変化を表していると考えられ、現在その解析を進めている。

#### 4. 皮膚のESRイメージング装置の開発

皮膚の機能の研究や状態の診断にスピンラベルのESRが有用である。皮膚は階層的な構造を持つ組織なので、通常のESRの測定だけでなく、ミクロンからミリメートルオーダーのイメージング法ができれば、詳細な知見を得ることができる。弘前大の中川研と共同で、皮膚のESRイメージング装置の開発を開始を行っている。今年は感度の高い汎用共振器を用いて、DPPHファントムのイメージングを試験的に試み、1mmの分解能を達成することができた。

#### 5. 光合成における水分解-酸素発生機構の多周波パルスESR研究

光合成の水分解-酸素発生を担う光化学系IIの超高分解結晶構造解析が、共同研究者である岡山大の沈教授らによって報告された。しかし、酸素発生過程の反応機構や生成したプロトン移送経路など、反応の詳細は未解明である。本研究では、酸素発生中心Mnクラスター及びチロシン残基に注目し、溶液試料および単結晶を用いて多周波パルスESR実験を行った。

1. 沈教授が好熱性らん藻*Thermosynechococcus vulcanus*から単離・精製した単結晶および溶液試料を用いて、 $S_2$ 状態のMnクラスターに対するESRスペクトルの観測に成功した。決定した $g$ 値およびスピン格子緩和時間の理論的考察から、Mnクラスターの電子・分子構造は種によって異なることが明らかとなった。
2. 昨年、酸素発生に関わるチロシンラジカル単結晶高周波ESR観測と解析に初めて成功し、その役割を明らかにした。その実験では安定にチロシンラジカルを捕捉するため、Mnクラスターを化学処理していた。本年は、Mnクラスターが存在した状態でもチロシンラジカルの観測を実現するために、溶液試料に対して極低温下の光照射ESR実験を行い、観測条件の最適化を行ってきた。現在、単結晶に対しても、Mnクラスター存在下でチロシンラジカルのESR観測をめざした実験を行っている。

#### 6. 有機薄膜太陽電池の高周波ESR研究

有機薄膜太陽電池は、太陽光のエネルギーを利用して直接電気エネルギーに変換する太陽光発電デバイスの1種である。近年の盛んな研究により、変換効率の向上やデバイスの微小化が実現されてきた。しかし、依然として変換効率の向上には課題があり、耐久性の向上も求められている。本研究では、デバイス作成条件、変換効率、耐久性に関する科学的知見の体系化を目指し、有機薄膜太陽電池の作成と高周波ESRによる研究を行った。

1. 有機薄膜太陽電池として広く研究されているポリチオフェン(P3HT)とフラーレン誘導体(PCBM)のバルクヘテロ接合薄膜を対象に、P3HTカチオンラジカルをプローブとして、薄膜内での分子配向の定量的評価を行った。その結果P3HTはポリエチレンフィルム上で、アニールとともにチオフェン環が基板に平行なflat-on配向から、垂直なedge-on配向へと変化することを見出した。
2. ポリチオフェン(P3HT)とフラーレン誘導体(PCBM)のバルクヘテロ接合型太陽電池を作成し、アニール時間と太陽電池の性能との相関を調べた。その結果、10分程度アニールをしたときに最高の変換効率を示し、さらに長時間のアニールでは逆に変換効率が減少することがわかった。アニールによる変換効率の向上は、edge-on配向の増大と相関があると考えられるが、長時間のアニールは薄膜の劣化を引き起こすため変換効率が減少したと考えられる。現在、より定量的な検証を行っている。

## 【研究活動報告】

## ナノ界面化学研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：栗原 和枝

准 教 授：田邊 匡生

講 師：水上 雅史

助 教：粕谷 素洋

博士研究員：Jesper Hedin, Boon Teo, 猪俣 敬娥, Saha Swapan

技術職員(兼)：日野 正也

大 学 院 生：梶原 剛史, 中野 真也, 齋藤 由布子, 高屋 慎,

南野 裕, 藤原 瞳

学 部 学 生：今川 圭介, 川島 雅貴, 走川 司

本研究分野では、2つの表面間に働く相互作用力を表面間の距離を変えて直接測定する表面力測定、本研究分野にて開発した液体薄膜のナノオロジー・トライボロジーを高感度で評価可能なナノ共振ずり測定法、界面選択分光法などを中心手段とし表面や界面の分子レベルでの構造、ならびに表面および分子間の相互作用を具体的に解明する新しい物性研究分野を開拓している。また、表面力・共振ずり測定と蛍光寿命、あるいはX線回折の測定を組み合わせた新規ナノ界面評価法、電気化学表面力装置など、ナノ界面評価の開発を進め、これらによりを用いて界面の分子レベルの評価を行うとともに、得られた知見を利用した新規ナノ材料設計法を展開している。2011年の主な研究活動としては、以下のように概括される。

## 1. 機能材料評価のための表面力・共振ずり測定法の展開

従来の表面力装置では透過型光学干渉法により距離を測定するため不透明試料に適用できなかった。本研究分野で開発したツインパス型表面力・共振ずり測定装置では、反射型光学干渉法により距離を測定するため、不透明な基板、液体の評価が可能となった。このツインパス型表面力装置の特長を最大限に生かし、且つ従来型装置も含めて測定法の高度化・汎用化を図り、機能材料評価法に展開することをねらいとしている。

## (1) 表面力測定のための基板拡大：スパッタリングによる表面作製法の確立

これまで、金、白金、ニッケルについては、雲母基板に蒸着成膜した後、金属膜側をシリカディスクに接着し、雲母のみを剥離する方法で、清浄で平滑な表面が得られていた。雲母との剥離性が悪いアルミニウムについて、スパッタ成膜の条件を詳細に検討することで  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  中の最大高低差が 10 nm 程度の平滑さをもつ膜が調製可能となった。

## (2) ツインパス表面力装置による金表面上の PEG ブラシ層の構造・特性評価

タンパク質の吸着抑制に対して、ポリエチレングリコール (PEG) による表面修飾が有効であることが知られている。しかし、PEG の分子鎖長、コンフォメーション、水和、密度などの影響、吸着抑制機構は十分に理解されていない。金表面上に種々の分子量のチオールPEG鎖のブラシ層を調製し、ツインパス型

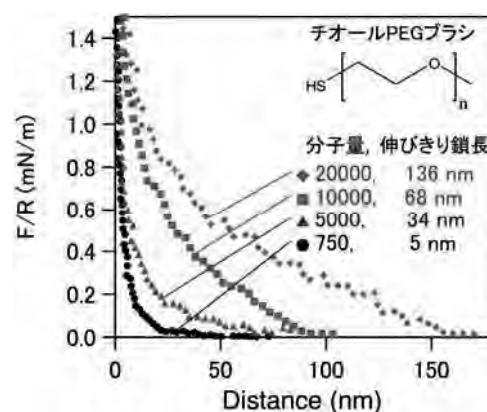


図1 純水中の PEG ブラシ間の表面力曲線。

表面力装置を用いて、純水中のPEGブラシ層間の表面力測定による評価を行った。PEGブラシ層間にはブラシ層の立体構造による斥力(立体力)が観測された(図1)。立体力の距離範囲よりPEG鎖の広がり求め、分子量から計算した伸びきり鎖長を比較すると、低分子量では両者がほぼ一致し、PEG鎖は伸張した状態であることが分かった。一方、高分子量では、PEG鎖の広がり、伸びきり鎖長より短くなったことから、分子が折りたたまれた構造となることが分かった。

### (3) シリカ表面間の水の特性評価

シリコンを含む低摩擦材料(SiC, SiN, DLC-Si)における水潤滑では表面のシラノール基量が摩擦特性に重要な影響を与えることが知られている。本研究では水蒸気プラズマ処理の有無でシラノール基量を変化させたシリカ表面間の水の共振ずり測定を行い、その構造化、摩擦・潤滑挙動を調べた。図2の共振カーブで、分離側ピークの強度は未処理のシリカで約8 nm、プラズマ処理シリカで約1.8 nm以下で減少し、これは未処理シリカ表面間でより長距離から水の構造化が起こったことを示している。一方、接触側ピーク強度の垂直負荷依存性を比較すると、プラズマ処理シリカ表面間の水の方が表面間から排出されにくく、より高負荷まで潤滑性を保つことが明らかとなった。また、和周波発生振動分光法より、プラズマ処理表面上の水の水様構造形成を確認しており、これにより高い負荷耐性が生じたと考えられる。

## 2. 表面力・共振ずり測定と他の物性の複合評価の開発

表面力測定の特徴を生かして限定空間中や界面の物性や反応性を明らかにするために、(1) 蛍光寿命測定、(2) X線回折との複合評価法、(3) 電気化学表面力装置(EC-SFA)をといった複合評価法の開発を進めている。

### (1) 蛍光-共振ずり複合測定

ツインパス型表面力装置では、装置上部にフリースペースが得られる。そこで、蛍光寿命を測定するシステムを組み合わせ、表面間に閉じ込められた蛍光プローブ分子の蛍光寿命を測定できる装置を製作した(図3)。

粘度に対して蛍光寿命が敏感に変化するシアニン色素プローブを含むグリセリン溶液を雲母表面間に閉じ込めて、蛍光寿命からプローブ分子周囲の局所粘度を評価し、共振ずり測定からグリセリン溶液薄膜全体の粘度の評価し、両者の比較を行った。蛍光寿命測定では、2つの異なる寿命が観測された( $\tau = 0.75$  ns, 1.42~1.82 ns)。この2成分の内、短寿命成分の強度は距離減少に伴い増加し、長寿命成分は減少したことから、短寿命成分は表面に吸着、長寿命成分はグリセリン中の色素と考えられる。長寿命成分から求めたグリセリン薄膜中の局所粘度は、共振ずり測定か

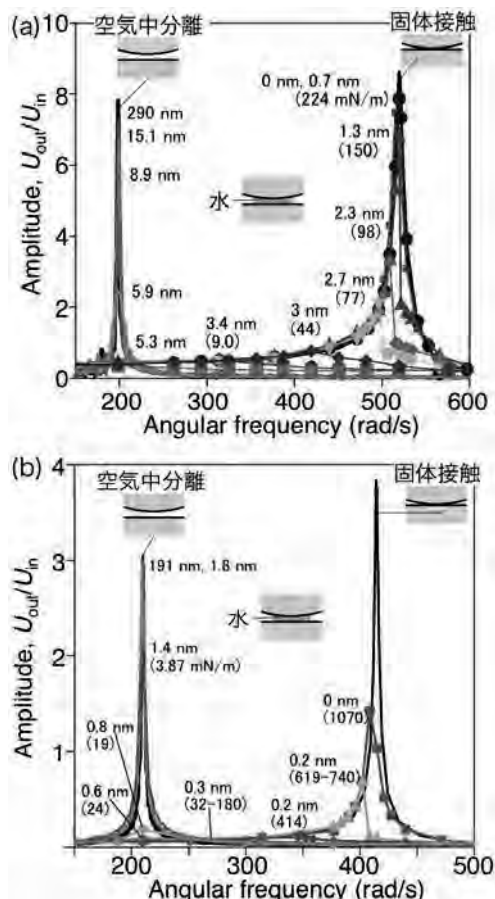


図2 シリカ表面間の水の共振カーブ、(a) 水蒸気プラズマ処理なし、(b) 水蒸気プラズマ処理あり。

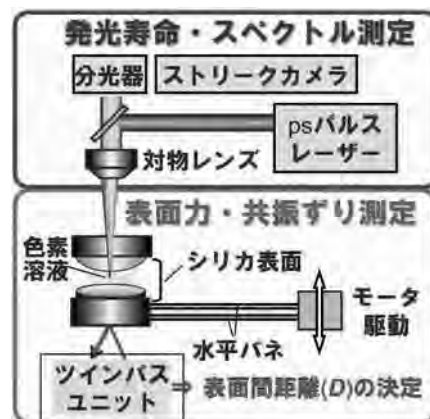


図3 蛍光-共振ずり複合測定装置



ら得られた粘度の距離依存性とよく一致することが分かった(図4)。本法により、液体薄膜中、表面吸着成分のそれぞれの局所粘度を分離して評価できることが示された。

## (2) X線回折測定

ナノ空間中に閉じ込められた液体は特異な構造形成により、バルクとは著しく異なる特性を示すことが知られている。そこで、高輝度なX線が得られるSPring-8での実験のための装置製作し、液体ナノ薄膜のX線回折測定を実現し、構造と特性の相関を解明する方法論を確立することを目指している(図5)。昨年は、厚み約2 nmのスメクチック液晶8CBのX線回折測定を行い、一軸配向したラメラ周期に対応する回折ピークを観測できた。本年は、このピークの経時変化を11分間隔で測定し、時間経過に伴い、ピーク強度の減少、半値幅増大を観測することができた(図6)。これは、表面の接近過程で流動配向した8CBの構造規則性が、時間経過に伴って緩和したことによると考えられる。このように、ナノ薄膜の構造とその緩和過程を評価することが可能となった。

## 3. 生体分子間相互作用の直接測定に関する研究

生体内ではタンパク質やDNAといった生体分子同士が相互作用することで生命活動に重要な反応が進行する。そのため、生体分子間相互作用の解明は生命現象を理解する上で必須な課題であるが、これらを簡便にかつ精密に測定するための手法が確立されておらず、基盤となる情報つまり相互作用に関わるアミノ酸についての情報が少ない。従って、生体分子間の相互作用をアミノ酸単位で議論できれば、プロテオーム研究に有用な知見を与えられると考えられる。そこで、ニワトリ卵白リゾチーム(wild type, 1アミノ酸変異体(K97A, K97M))と、その抗体HyHEL 10 scFv間の相互作用をコロイドプローブ原子間力顕微鏡(AFM)により測定し、1アミノ酸変異による相互作用への影響を評価した。

その結果、wild typeのリゾチーム - HyHEL10scFv間でのみ特異的相互作用に起因する引力が観察された。1アミノ酸変異体(K97A, K97M) - HyHEL10scFv間では電気二重層斥力のみが観察され、タンパク質間に特異的な相互作用が働いていないことが確認された。また、引き離し過程においては、各々のタンパク質間で接着力が観察され、その大きさはwild type >> K97M > K97Aとなることが分かった。

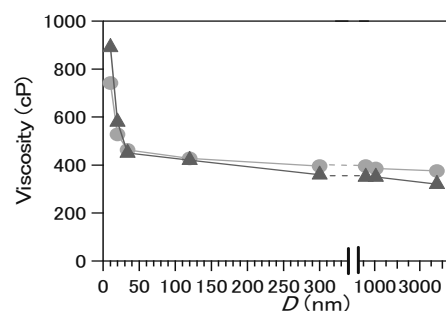


図4 蛍光寿命及び共振ずり測定から得られた雲母表面間に挟まれたグリセリン粘度の距離依存性。

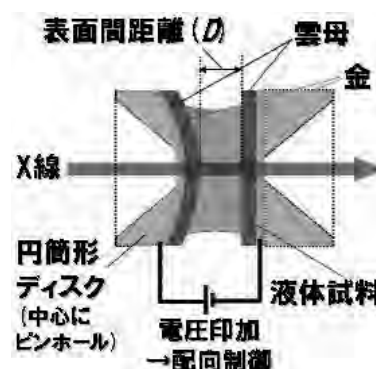


図5 液体薄膜のX線回折測定の試料部模式図。

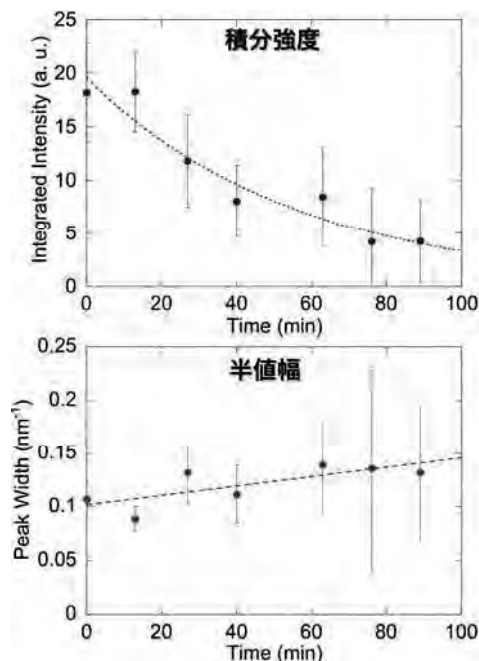


図6 雲母表面間の8CB(厚さ約2 nm)のラメラ周期の回折ピークの経時変化、(上) 積分強度、(下) 半値幅。

**【研究活動報告】 表面物理プロセス研究分野 (2011. 1~2011. 12)**

教 授：高桑 雄二

准 教 授：虻川 匡司

助 教：小川 修一

技術職員(兼)：後藤 忠彦

技術補佐員：阿部 郁南子

大 学 院 生：佐藤 元伸, 大友 悠大, 西ヶ谷 好輝, 尾白 佳大,

唐 佳芸, 楊 猛, 川西 広太, 阿加 賽見

学 部 学 生：栗山 岬, 西本 究, 渡辺 大輝, 林 広幸, 向島 健太,

川田 麻由梨

本研究分野では、表面物理プロセスについて研究活動を行っている。2011年の研究活動としては、以下のよう

**1. 熱酸化プロセスによる極薄シリコン酸化膜形成の物理的描像に関する研究**

次世代半導体デバイスにおいてゲート絶縁膜として構造欠陥の少ない1nm程度の極薄酸化膜が必要とされているために、本研究ではSi熱酸化プロセスにおける極薄酸化膜形成機構の解明を目的として、酸化膜成長と構造欠陥発生を統合的に説明できる反応モデルの構築を進めている。このモデルでは酸化誘起歪みに伴う界面での点欠陥発生(放出Si原子+空孔)が、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面での酸素分子の解離吸着サイトとして重要な役割を担っている。

本年度はSi(111)7×7とSi(001)2×1表面の初期酸化過程をリアルタイム紫外光電子分光で観察し、表面酸化の途中で酸素供給を停止して仕事関数とバンドベンディングの変化を長時間観測することにより、準安定吸着酸素の役割と酸化誘起欠陥発生を比較検討した。Si(111)7×7表面では準安定吸着酸素分子の解離過程を追跡でき、このとき解離酸素がSi吸着原子のバックボンドに潜り込むにもかかわらず、欠陥発生が殆ど生じないことを見いだした。これに対して、Si(001)2×1表面では準安定酸素分子の寄与は観測されなかったものの、Si-Siダイマーのバックボンドに潜り込んだ酸素による歪みのために、欠陥発生が持続していることが分かった。このようにSi基板面方位に依存して酸素分子の解離吸着過程が異なること、さらには解離吸着した酸素による欠陥発生も顕著に変化することを明らかにした。今後、統合Si酸化反応モデルの確立のために、表面酸化膜被覆率に依存した準安定吸着酸素の解離と酸化誘起欠陥発生を調べるのが重要であり、表面酸化完了後に引き続いて進行する $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 界面酸化反応への影響を観察することが必要とされる。

**2. 光電子制御プラズマCVDプロセスを用いたナノ炭素薄膜合成に関する研究**

集積回路の多層配線として用いられている銅は、配線の微細化にともない電気抵抗の増大、エレクトロマイグレーションに起因する信頼性の低下、機械強度の低下などの問題を抱え、22nm以降のLSIでは銅に代わる材料・プロセス開発が必要とされている。本研究では、グラフェンが銅と同等もしくは低い電気抵抗をもつだけでなく、高い電流密度耐性・熱伝導率・弾性率をもつため、微細LSI配線材料として多層グラフェン配線の実現に向けて、光電子制御プラズマCVD法による低温形成プロセスを開発した。その一部は最先端研究開発支援プログラム(FIRST)の受託研究として行なわれた。

本年度は $\text{SiO}_2$ (90 nm)/Si基板へのグラフェン成長過程について。膜厚依存をラマン分光, XPS, 偏光依存XASにより系統的に調べた。その結果、光電子制御プラズマCVDにより金属触媒なしでも $\text{SiO}_2$ 表面にランダムに核発生したグラフェンが約1 nmまで横成長し、6-8層程度の多層グラフェンとなった後に、縦方向にも成長するグラフェンが現れ、膜厚が増すにつれてランダム配向したネットワークナノ黒鉛が形成されることを明らかにした。多層グラフェンの成長様式および膜厚に依存して電気抵抗率が著しく変化することが、それらの値は配線

応用のためには大きすぎるため、今後不純物ドーピングなどによるキャリア濃度制御を用いた電気特性向上が必要とされる。

また、ダイヤモンド基板にグラフェンを直接接合させるグラフェン・オン・ダイヤモンド構造の合成過程を高輝度放射光を用いたリアルタイム光電子分光で調べ(産業技術総合研究所との共同研究)、SiCに比べて比較的低温の約850℃からグラフェンが形成されることを明らかにした。グラフェン・チャンネルFETのゲート絶縁膜としてDLC合成プロセスの開発(東北大学・電気通信研究所との共同研究)では、光電子制御プラズマCVDを用いてDLC膜の比誘電率を1.1から4.8まで変化できることをかのうとし、ゲート絶縁膜としてだけでなく、保護膜としても利用できることを明らかにした。そして、酸化グラフェンの真空加熱およびヒドラジン処理による還元過程をリアルタイム光電子分光で調べ(米国・Rutgers大学との共同研究)、還元にともないアモルファス炭素成分はどちらの方法でも減少できるが、真空加熱ではグラフェンに欠陥が増加するが、ヒドラジン処理をすることで欠陥発生を顕著に抑制できることを明らかにした。これらの変化は種々の酸素吸着状態と関連していること、とりわけ吸着状態C=OとC-O(O)からCOおよびCO<sub>2</sub>脱離により欠陥発生すること、そしてヒドラジン処理によりこれらの吸着酸素はH<sub>2</sub>Oで除去できることを示唆した。今後、化学結合状態の変化と電子状態の関係を調べ、酸化グラフェンの物理特性の機構解明が必要とされる。

### 3. 大口径光電子制御イオン源を用いた基板表面処理に関する研究

半導体デバイスや発光・受光素子そして高周波トランジスタなどのアセンブリにおいてチップへの熱負荷によるダメージを避け、さらには動作時にける発熱を効率良く取り除くために、接着剤を用いない表面活性化常温接合に着目し、そのための表面清浄化／表面平坦化の基板表面処理プロセスの開発を行なった。この研究では、紫外線照射した基板表面から放出された光電子を加速して直流放電プラズマを生成し、プラズマ中のAr<sup>+</sup>イオンが負電位にバイアスされた基板表面に照射することにより平坦化を図るものである。一般に用いられている高速原子ビームに比べて、光電子制御イオン源を用いることにより数nmスケールまでの平坦化が容易に可能であることを明らかにした。その原因は、前者ではスパッタリングにより表面原子を剥ぎ取っているため表面荒れも引き起こされるが、後者では表面原子の拡散促進により原子ケールまで平坦化できるためであることが分かった。

### 4. 超高速現象を観測するための電子回折法の開発

物質に光や熱を加えることによって物質の構造相転移を誘起することができる。このような相転移は、すでにDVD-RAMなどに応用されているが、最近では電力消費の少ない相変化メモリーへの応用が注目されている。相変化材料の評価のためには、材料の結晶構造や原子配列の時間変化(ダイナミクス)を観測することが重要であるため、ナノ秒、ピコ秒の時間分解能を持つ新しい電子回折法の開発を行っている。この新手法は、光学的な高速現象を観測するためのストリークカメラと電子回折法を融合したものであり、これまでの時間分解構造解析法とは異なった原理に基づいている。装置の基本的な部分は完成し、本年は時間分解能1 μ秒でシリコン表面の構造変化を観測することができた。今後、レーザーの性能や装置の性能をさらに向上させる事でピコ秒以下の分解能を実現し、相変化物質のダイナミクスの観測を目指す。

### 5. 表面原子配列を直接的に観測する新しい電子回折法に関する研究

既存の電子回折法の測定装置、測定方法、解析手法、原理を見直すことにより、これまで複雑で解析が困難であった表面構造を簡単に、しかも直接的に観測できるような新しい表面構造解析法の開発を行っている。これまでに、結晶中の原子の振動相関に着目した振動相関熱散漫散乱法、多数の回折スポットの強度を平均化する方法(CMTA-LEED)、ワイゼンカメラベルグカメラを応用したワイゼンベルグ反射高速電子回折法(W-RHEED)を開発した。現在は、構造と表面原子が持つ磁性のスピンの配列を調べて表面の磁性を研究するためのスピン偏極電子回折法の開発を行っている。本年は、電子のスピン検出に用いられるターゲット表面Fe(001)-O-p(1x1)を酸化マグネシウム基板上に作成し、ワイゼンベルグRHEEDで表面の構造解析を行い、この表面の安定性に関する知見を得た。

**【研究活動報告】 エネルギーデバイス化学研究分野** (2011. 1 ~ 2011. 12)

教 授 : 本間 格  
助 教 : 筈居 高明, 宇根本 篤  
産官学連携研究員 : 伊藤 清太郎, 三谷 諭, 羽生 雄毅  
JSPS 研究員 : デバラジャ ムナカナハリ ケンパイヤ, 白 承旭,  
ランガッパ デニッシュ, マラパン サティッシュ  
研究協力員 : 新田 知博  
修士課程1年生 : 小川 秀之, 川口 祐司, 矢中 美紀  
学部4年生 : 田村 直貴, 松尾 隆玄

当研究分野では21世紀の科学技術が取り組む最重要課題である地球持続技術・循環型社会構築の為に再生可能エネルギー技術のフロンティア開拓を行う。高性能エネルギーデバイスの設計とそれを実現する革新的エネルギー機能材料開発を中心に、太陽電池、燃料電池、二次電池の高性能化を進めるとともに、これらの革新的エネルギー技術を構築する学術的基盤を発信し、地球温暖化対策のイノベーションを引き起こすことを研究室の目標としている。

平成22年4月に多元研サステナブル理工学センター所属の研究分野としてスタートしたエネルギーデバイス研究分野は平成23年4月には計7名のJSPS研究員・産官学連携研究員が加わり、配属の4年生・修士課程学生と合わせて総勢15名の研究室として順調に研究活動を開始した。内閣府最先端研究開発プロジェクトやCREST プロジェクトなど重要な基礎研究開発プロジェクトに加わりながら、最先端電池デバイスの研究開発に着手した。研究テーマとして現在、世界的な関心が集まりつつあるリチウム二次電池、大容量キャパシタ、燃料電池、太陽電池などのエネルギーデバイスを掲げ、それらの高性能化と実用化に資する革新的エネルギー材料と高性能デバイス設計の基礎研究をスタートさせた。グラフェンの量産化プロセスの開発と化合物半導体太陽電池材料のCuInSe<sub>2</sub>膜の超臨界流体合成等最先端のデバイス材料のプロセッシングと新材料探索を行っている。

**1. 新規リチウムイオン導電性固体電解質の開発とその全固体リチウムイオン電池への応用**

既存のデバイスとして安全性に優れる全固体リチウムイオン電池創成に向けた基礎研究に取り組んだ。イオン液体は固体表面との強い静電的相互作用により擬似的に固体化されることが知られている。本研究グループでは、イオン液体とフェームドシリカナノ粒子からなる固体コンポジットを作製し、そのイオン輸送特性を評価する(1-1)と共に、典型的なインターカレーション正極であるLiCoO<sub>2</sub>等を利用した全固体電池を構築してモデルデバイスとし、電気化学応答を評価した(1-2)。他方、硫黄高容量正極活物質を利用したリチウム-硫黄全固体電池を構築し、その特性評価を行った(1-3)。

### 1-1. イオン液体-フュームドシリカナノコンポジットのイオン輸送特性評価

電気化学デバイス用イオン液体溶媒として広く利用されている EMI-TFSA, DEME-TFSA 及び PP13-TFSA へそれぞれリチウム塩 Li-TFSA を濃度が 1 M となるようそれぞれ溶解し, リチウムイオン導電性を付与した. これと比表面積  $390 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 粒径 7 nm のフュームドシリカナノ粒子を液相法により均一分散させることで固体状のコンポジットを得た ( $x \text{ vol\%1MLi-TFSA/EMI-TFSA} - \text{fumed SiO}_2$ ). イオン液体濃度  $x$  を関数とし, 幅広い組成でコンポジット作製したところ,  $x = 75$  まで固体粉末状であった. さらに, 有機系バインダーである PTFE を質量分率 5 % で混合することで厚み 100 - 200  $\mu\text{m}$  程度の透明なシート状固体電解質を得た (図 1-1).

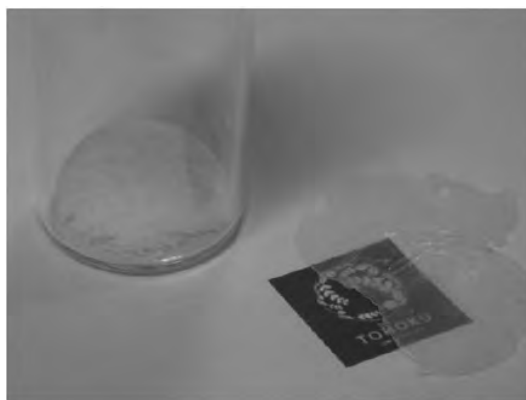


図 1-1. イオン液体-フュームドシリカナノコンポジットの写真.

コンポジット  $x \text{ vol\%1MLi-TFSA/EMI-TFSA} - \text{fumed SiO}_2$  の見かけのイオン導電率を測定したところ (図 1-2), バルクの導電率は 25  $^{\circ}\text{C}$  において  $3.3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  であったのに対し, コンポジットの見かけの導電率は  $x = 75$  では  $7.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  であり,  $x = 50$  では  $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  と, イオン液体の体積分率が小さくなるに従って見かけの導電率は単調に減少した. PGSE-NMR 法により自己拡散係数を, イオン導電率の温度依存から見かけの活性化エネルギーをそれぞれ評価した. その結果, イオンはコンポジット中では液体バルクと同じ輸送メカニズムと速度で輸送されていることが分かった.

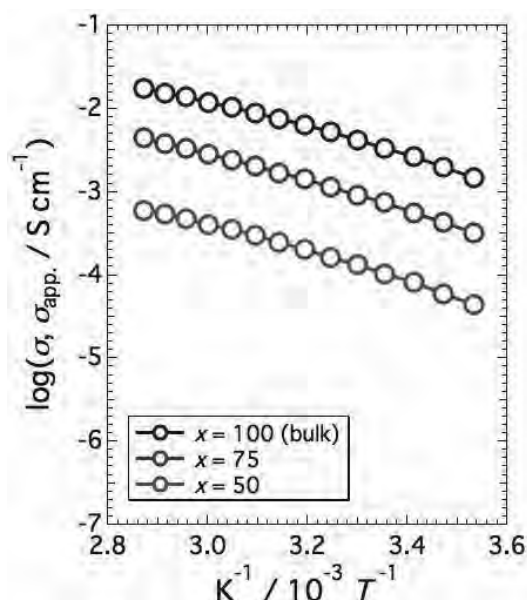


図 1-2  $x \text{ vol\%1MLi-TFSA/EMI-TFSA} - \text{fumed SiO}_2$  の見かけのイオン導電率.

### 1-2. インターカレーション正極を利用した全固体リチウムイオン電池の電気化学応答評価

前項で作製した固体電解質, 金属リチウムを負極, 典型的なインターカレーション電極である  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  及び  $\text{LiNiO}_2$  をそれぞれ正極とした全固体型電池を作製し, その充放電特性を評価した. ここでは, 正極合剤中に固体電解質粉末を混合することにより, 正極/電解質間の良好な界面形成を狙った. その結果, 上述の正極でそれぞれ 110, 130 及び 110  $\text{mAh g}^{-1}$  程度の放電容量が得られた (図 1-3).

SEM 及び EDS により正極合剤の構造及び組成分析を行ったところ, 正極活物質のまわりにイオン導電

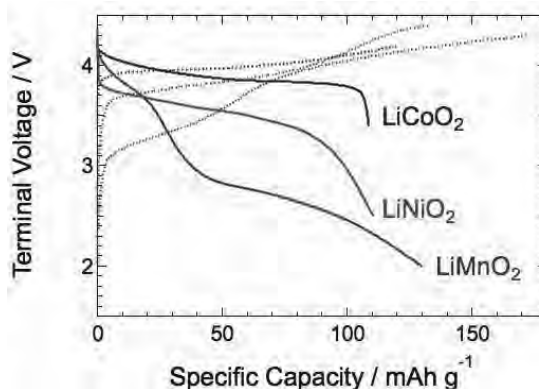


図 1-3  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  及び  $\text{LiNiO}_2$  正極を利用した全固体デバイスの充放電プロファイル.

相であるイオン液体を含むフュームドシリカナノ粒子が高分散していた。本研究で構築した全固体デバイスは、既存のデバイスの正極合剤と比較して  $100\ \mu\text{m}$  程度の比較的厚い正極合剤を利用している。 $\text{LiCoO}_2$  の理論容量は  $137\ \text{mAh g}^{-1}$  であるが、これに匹敵する放電容量が得られた結果と併せて、厚膜正極全体が電解質とイオン輸送界面形成できたために、高い正極利用率を実現できたと考えられる。

起電力測定やインピーダンス測定等を系統的に測定したところ、濃度分極が最も大きな抵抗成分であること、さらに定常分極時のリチウムイオンの輸率は1%以下であることが判明した。高出力密度化のためには濃度分極の緩和が必要不可欠であることが分かった。

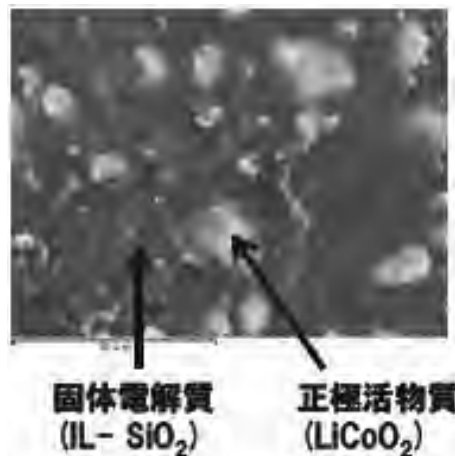


図 1-4  $\text{LiCoO}_2$  系正極合剤の SEM 及び EDS マッピング。

### 1-3. リチウム-硫黄全固体電池の創成

一部携帯用途に市販化されているリチウムイオン電池では理論容量  $140 - 170\ \text{mAh g}^{-1}$  程度の酸化物あるいはリン酸塩を正極として利用している。他方、硫黄はリチウムと多段階でコンバージョン反応し、その理論容量は  $1672\ \text{mAh g}^{-1}$  である。本研究で開発した固体電解質と組み合わせることで安全性及びエネルギー密度が飛躍的に向上した電池が構築できる可能性がある。

絶縁性である硫黄の電子伝導性を補うためには、高比表面積かつ電子導電性に優れる炭素材料との複合化が必要不可欠である。本研究では、熔融法により複合化した硫黄-炭素コンポジットを利用して正極合剤とした全固体デバイスを作製した。その初期放電容量は  $1350\ \text{mAh g}^{-1}$  程度であり、理論容量と比較して 80 %程度であった (図 1-5)。尚、ここでは高い比表面積に由来する電気二重層容量成分を含んでいるため、得られたデータからこの寄与を分離してコンバージョン反応のみの純粋な容量成分を評価した。 $\text{Li}_2\text{S}_2$  と  $\text{Li}_2\text{S}$  間の相境界移動速度は一般的に遅いと知られているが、これが本研究で作製したデバイスでの低い正極利用率を招いていると考えられる。

また、サイクルを経るに従って放電容量は低下し、10 サイクル目の放電容量は  $600\ \text{mAh g}^{-1}$  程度であった。サイクル試験後のセルを分解し、正極/電解質界面近傍を SEM により観察したところ、針状の凝集体が見られた。これを EDS 及び XRD により組成分析したところ、硫黄とリチウムの反応生成物である  $\text{Li}_2\text{S}$  であることが分かった。このことから、充放電サイクル中に反応活性の低い  $\text{Li}_2\text{S}$  の凝集体が蓄積し、正極利用率を低下させたことが示唆された。これを踏まえ、現在では、凝集を抑制するための硫黄の導電所剤への高分散化手法について検討を進めている。

さらに多電子 (2 電子) 反応系である有機系正極についてもデバイス構築を進め、その高性能化に取り組んでいる。

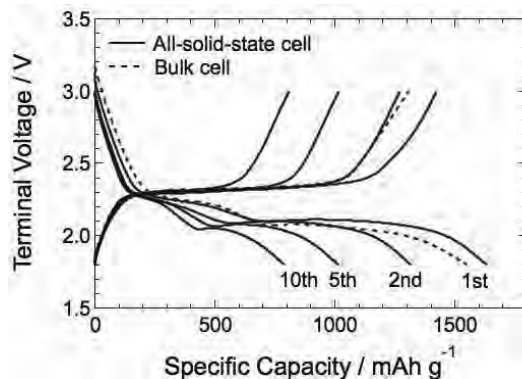


図 1-5 リチウム-硫黄全固体電池の充放電プロフィール。

## 2. 機能性グラフェンの量産化プロセス

本研究では、本研究室で開発した超臨界流体剥離法を利用した、カーボンナノファイバーからの高品位グラフェンの高速作製プロセスの開発（2-1）とエッジ構造の制御されたグラファイト材料の低温高速作製プロセスの開発（2-2）を行った。

### 2-1. 高品位グラフェンの量産化プロセス

一般的に官能基・欠陥の導入はグラフェンの物理的・化学的特性の制御において問題となる。エネルギーデバイスに資するグラフェンには、gオーダーのバルク量が必要となるが、従来の大量作成手法である化学的剥離法では、その工程において、酸化状態を経由するため、欠陥・官能基の導入が不可避であった。そこで我々は、欠陥・官能基の導入を抑えられ、且つスケールアップが容易な超臨界流体剥離法を利用したグラフェンの量産化プロセスの開発・実用化に取り組んでいる。本研究では、この超臨界流体剥離法を、プレートレット型カーボンナノファイバー（P-CNF）に対して適用し、高品位ナノグラフェンの作製に成功した。P-CNFとは、直径100 nm前後のグラフェンが、ベール面と垂直方向に積層し、ファイバー状になったもので、ベール面の広がり100 nm程度に抑えられていることから、層間相互作用が小さく、グラファイト粉末と比較して、グラフェンの高効率剥離が可能となる。

異なる2つの温度履歴で処理し、得られたグラフェンサンプルのAFMによるグラフェン構造（シートサイズ、厚み）解析結果を図2-1に示す。繰り返し昇温急冷を施したサンプルの場合に、より、単層（ $< 1$  nm）且つシートサイズの小さいナノグラフェンが得られることが示された。

Raman散乱分光法による解析（図2-2）においても、2Dバンドの低波数シフトに伴い、ID/IGの増大が

見られていることから、単層化と同時に、面内方向の断裂が進行していることが示唆された。これらの結果の整合性から、超臨界流体剥離法をP-CNFに適用した場合の、ナノグラフェンの効率的生産が実証された。

さらにこのAFMの結果とラマンスペクトルの結果を照合させたところ、単層領域の13 nm前後のグラフェンでは、グラフェン原料として、多数の欠陥を含んでいるカーボンナノファイバーを用いたにも関わらず、面内欠陥を含まないHOPGから同様の手法で作成された、グラフェンと同等の高品位なグラフェンであることが示唆され、初期原料の有している平均欠陥間距離をグラフェンサイズが下回れば、理想的なナノグラフェンが作成できることが初めて示された。

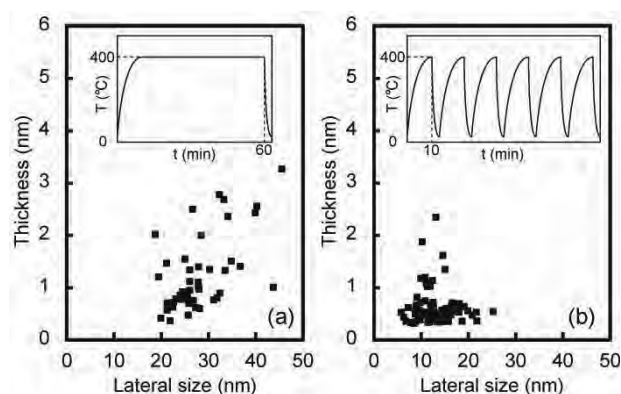


図 2-1 異なる2つの温度履歴で処理し、得られたグラフェンサンプルの AFM による グラフェン構造(層数, シートサイズ)解析結果

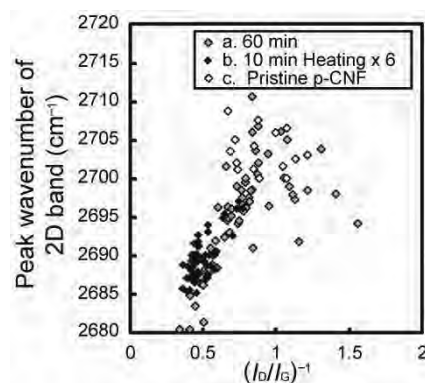


図 2-2 異なる2つの温度履歴で処理し、得られたグラフェンサンプルの Raman 解析結果

## 2-2. Zigzag端グラフェンの低温・高速作製プロセス

酸化、又は、還元雰囲気下で金属微粒子を担持させたグラファイトを加熱すると、金属微粒子が表面を侵食し、結晶方位に従ってジグザグ端で構成された溝が形成（ナノカッティング）される。本研究では、従来の気相中での加熱による酸化処理に代え、超臨界水酸化処理を行うことで低温でのナノカッティングを実施し、同時に起こる超臨界流体のグラフェン剥離効果も併用することで、ジグザグ端グラフェンの直接高効率合成を試みた。

実験は、Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)を銀微粒子（ $\sim 40$  nm）/エタノール分散液（0.02 mg/ml）に浸漬し、乾燥させた後、10 分間超臨界水処理（500  $^{\circ}\text{C}$ ，0.2 g/cm<sup>3</sup>）を行った。処理後の試料は走査型電子顕微鏡（SEM）及び、原子間力顕微鏡（AFM）で表面状態を観察し、ナノカッティングを評価した。

超臨界処理後の HOPG の表面の SEM 像と AFM 像を図 2-3 に示す。これら顕微鏡像から超臨界水酸化によるナノカッティングを確認した。各視野でのナノカッティングにより作成された最長直線の溝を  $0^{\circ}$  として、ある角度における溝の出現頻度及び、長さの総和の関係を図 2-4 に示す。グラファイトのエッジは  $30^{\circ}$  ごとにジグザグ型エッジとアームチェア型エッジの、物性が異なる二つのエッジ状態を持ち、 $60^{\circ}$  毎に同一のエッジ状態となる。試料中には  $60^{\circ}$  をなすナノカッティングが優先的にみられることから、既報のようにジグザグ型エッジが優先的に形成されたと考えている。溝の長さと処理時間から、超臨界状態において銀微粒子は少なくとも 10 nm/s で移動していることが分かり、同温度の酸素中での気相処理と比較して一桁程度大きい値を得ることができた。以上より、超臨界水酸化により

500  $^{\circ}\text{C}$  の低温で且つ、高速ナノカッティングが可能となることが示された。HOPG 表面からのグラフェンの剥離も確認され（図 2-5 (a)）、超臨界処理後の溶液中に分散していたフラグメントの SEM 観察からエッジ制御されたグラフェンが溶液中に存在することが確認された（図 2-5 (b)）。

以上より、超臨界流体によるグラフェンの剥離作用とナノカッティングを併せることで、エッジ制御されたグラフェンの高効率作製の実現可能性が示された。

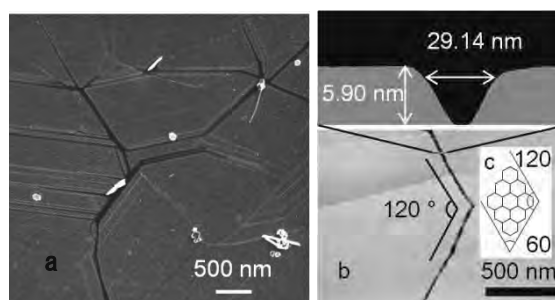


図 2-3 超臨界水処理後の HOPG 表面の (a) SEM 像 (b) AFM 像 (c) ジグザグ端エッジイメージ

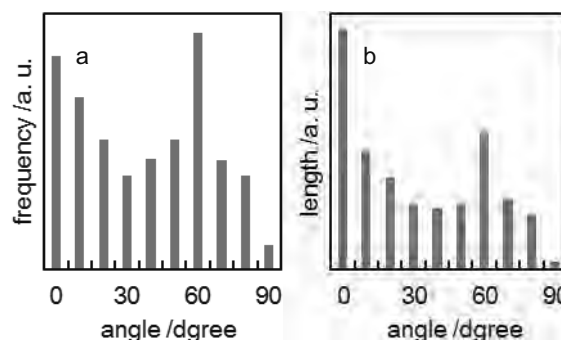


図 2-4 ナノカッティングにより作成された溝の角度に対する (a) 出現頻度と (b) 長さの総和

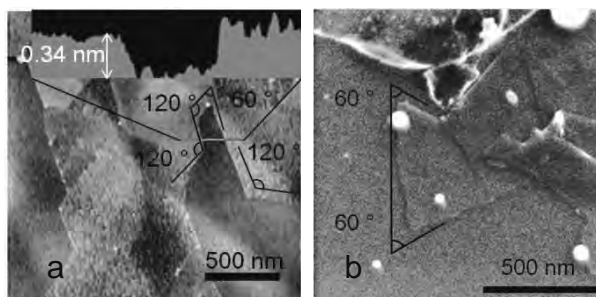


図 2-5 (a) グラフェンが剥離した HOPG 表面の様子の AFM 像と (b) 剥離したグラフェンフラグメントの SEM 像



### 3. CIS 太陽電池材料の低コスト量産化プロセス

近年 CIS/CIGS ( $\text{CuInSe}_2/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ) 系化合物太陽電池の市場でのシェアが拡大している。この太陽電池の光吸収層である CIS/CIGS 薄膜の作製法として、主に真空蒸着法およびセレン化法が用いられているが、どちらの手法においても 500 °C 以上の高温を要する。我々は気体の拡散性および液体の溶解性を併せ持つ超臨界流体を反応場とし、超臨界流体成膜法と超臨界流体変換法を用いることで、CIS 薄膜の作製における反応性向上とそれに伴う、反応温度低下を図った。

超臨界エタノール中で有機金属 Cu、及び In を還元させ、Mo 基板上に Cu-In 薄膜を作製した（超臨界流体製膜法）。その後、Cu-In 薄膜を、ジメチルセレンを用いて Se 化した（超臨界流体変換法）。セレン化時の反応温度依存性について検討した。図 3-2 の XRD 結果より、Cu-In 薄膜の作製では、有機金属 Cu、及び In が超臨界エタノールによって還元され、若干の  $\text{In}_2\text{O}_3$  が混在しているものの、Cu-In 合金の生成が確認された。また、EDX の結果から  $\text{Cu}/\text{In} = 1.03$  となっており、Cu および In がほぼ同量含まれていることを確認した。次に、この Cu-In 薄膜を超臨界エタノール中でセレン化した場合、今回行った 300–500 °C の温度域全てで CIS が生成していることが確認された。しかしながら、450 °C 以上では  $\text{Cu}_2\text{Se}$  のピークも確認された。CIS 光吸収層中に低抵抗な  $\text{Cu}_2\text{Se}$  が混在すると、暗電流が増大し、変換効率が低下することが知られている。

以上より、超臨界流体を反応場として用いた場合、従来法で用いられている 500 °C 以上の高温条件よりも 300–400 °C の比較的低温領域の方が良好な CIS 薄膜が作製できると考えられる。

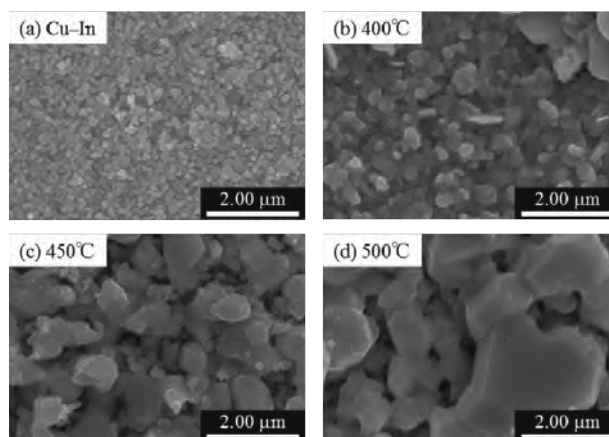


図 3-1 Cu-In 薄膜および Se 化温度を変化させた場合の CIS 薄膜の SEM 画像

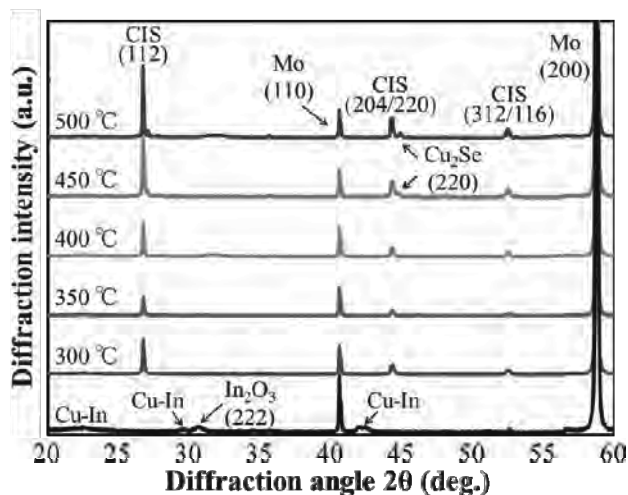


図 3-2 Cu-In 薄膜および Se 化温度を変化させた場合の CIS 薄膜の XRD 測定結果 (300 °C から 500 °C の測定結果については Mo(110) のピークで規格化)

## 【研究活動報告】 固体イオニクス・デバイス研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授 : 水崎純一郎  
 講 師 : 八代圭司  
 事務補佐員 : 阿部克子  
 NEDO 研究員 : 坂本 正  
 大 学 院 生 : 王 芳(D1), 堀 哲也(M2), 川村祐介(M2)  
 学 部 学 生 : 工藤ほなみ(B4), 中川路周作(B4)

本研究分野では欠陥平衡論, イオン輸送現象, 応力場をキーワードとして, 固体酸化物燃料電池(SOFC)を中心にした高温高効率エネルギー変換・燃料電池の開発を指向しつつ, 固体イオニクスの基礎科学(固体化合物の熱力学的・力学的安定性, 不定比性と欠陥平衡・物性, 界面現象, ナノサイズ化効果など)を展開している. 2005 年度から 2009 年度まで, 物質基盤センターの一員として進めてきた阪大産研との連携研究は, 2010 年度から新に構築された付置研究所アライアンス「物質・デバイス領域共同研究拠点」の「新エネルギー材料・デバイス」プロジェクトグループ G2」の枠組みの中に位置づけられ, さらに進んでいる. 2008 年 6 月には「流動ダイナミクス知の融合教育研究世界拠点」プログラムがグローバル COE 拠点到採択され, 本研究分野は事業推進担当者の一員として, その拠点活動に協力している. また, 2008 年度から NEDO 委託研究「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発事業／耐久性・信頼性向上に関する基礎研究」の中で機械的性質の解明評価に参加することになり, SOFC 開発に直接関わりながら上記基礎研究を進めることになった. なお, 2007 年度からは, NEDO の「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発／基盤技術開発／次世代自動車用高性能蓄電池基盤技術の研究開発」にも協力している.

2010 年 3 月まで本分野で助教として高温雰囲気制御場での材料の機械的特性の計測法開発と理論構築を進めてきた佐藤一永博士が 2011 年度からエネルギー安全科学国際センターの准教授に昇進, 同じく GCOE 博士研究員を務めてきた M. Kuhn 博士が 2011 年夏から MIT 材料工学科に移動し, 従来の研究のとりまとめと新しい研究の展開に邁進している. 2011 年度の研究活動は, 以下のように概括される.

### 1. 固体内欠陥平衡・不定比組成・輸送現象・表面反応・結晶構造に関する研究

結晶性の固体化合物の物性は不純物異価原子や空格子点, 格子間元素など, いわゆる点欠陥の量により大きく変化する. 雰囲気によって固体化合物の組成が多少変化する不定比組成によっても物性や格子歪みが変わる. このことは古くから知られているにも関わらず, 実用材料についての詳細な実測例は少なく, その前段階である計測法についても必ずしも確立していない.

本分野では, ジルコニアチューブに直接混合導電性試料を封入するという独自の手法を用いたクーロン滴定法による酸素不定比量と酸素ポテンシャルの関係の計測, 雰囲気精密規制下での高温微量天秤や高温 X 線回折による測定など新規手法とも言うべき方法を用いつつ, 蛍石型セリア系混合導電体, ペロブスカイト型ランタンガレート系酸化物イオン導電体, ペロブスカイト型バリウムセリウム系プロトン導電性酸化物, ペロブスカイト型ランタン鉄コバルト系混合導電性酸化物, 層状ペロブスカイト関連構造ニッケル系混合導電性酸化物などについて, 雰囲気温度の関数として不定比組成, 電子・イオン導電性, 格子定数などを定め, 欠陥平衡論, 統計熱力学, 固体物性論などに基づいた学理を解明し, 応用への基礎情報を提供してきた. また, 同時に計測される表面反応過程の解析も進めてきた.

本年度は, 課題として残されてきたランタン鉄コバルト系酸化物の酸素拡散についての同位体交換法を用いた計測とデータ評価, プラセオジウムニッケル系層状酸化物の酸素不定比性と輸送・拡散過程の計測を進

め、併せて熱力学的安定性についても検討を進めた。

## 2. レーザ蒸着法などにより作製された膜とバルク体との相関に関する研究

導電性ペロブスカイト型酸化物の緻密薄膜は、バルク体と異なる導電特性や不定比性を示すことがある。しかし、その本質は解明されていない。本分野では、高温作動固体電解質電池の酸化物空気極として導電性ペロブスカイト型酸化物をレーザ蒸着(PLD)法で酸素イオン導電体表面に形成し電気化学特性の計測を行い、レーザ蒸着した酸化物の酸素欠損量がバルク体より著しく小さくなり、金属的であった電子導電性が局在電子系に変化するなどの大きな変化を見いだしている。不定比組成の減少は、酸素の結合エネルギーの変化を反映しており、膜もバルクも基本的には同じペロブスカイト構造であるものの、立方晶から正方晶への変化など、歪みの起こり方に変化が起きていることを示唆している。

本年度は多数の導電性ペロブスカイト型導電性酸化物について、バルク体と、種々の異なる基板上的 PLD 膜との同じ雰囲気下での導電特性を比較検討し、膜化によって大きな不定比組成変化や導電率変化を起こす系は、フェルミ準位が  $d$  電子バンドで形成された半金属的な準位にある場合であり、いわゆる半導体的な挙動を示す材料では膜化による物性変化が殆ど起こらないことが明らかになってきた。高電子導電性を示すことで知られているコバルト系、マンガン系、銅系などの酸化物が多き影響を受ける。影響を受ける系では、その影響の起こり方が祈願と膜の不整合の程度により変化することなども見いだされており今後のさらなる検討が望まれる。

## 3. 固体内の不定比性・欠陥平衡・輸送現象と応力場効果/mechano-electrochemistry

近年、導電単体がイオンであるか電子であるかに関わらず、MPa レベルの圧縮応力により、100MPa あたり 1%程度の明確な導電率の変化が起こることが新たに発見・検証された。増減の方向は導電担体により異なっている。今まで調べられてきた結果によれば、酸化物イオン拡散は、一軸圧縮により移動度が低下する。その反面、電子導電率は圧縮により増加する。また、圧縮により酸素空孔量は減少し、試料が酸素を吸うことが予想される。本年度はこの現象を基板上に成膜したペロブスカイト膜やプラセオジウムニッケル系層状酸化物で検証するとともに、一軸圧縮によるバンド構造変化の計算を行い、計算結果と現象の起こる方向が一致していることを検証している。今後、mechano-electrochemistry と呼べる新しい研究領域として展開していく。

## 4. AE 法を基盤とした電気化学システム診断手法の開拓：SOFC システム評価法開発・リチウム電池診断法開発・情報科学との連携

工学研究科橋田研究室と連携して進めている研究である。In-situ で 10cm 角程度の平板内で 1cm 程度の精度での位置同定も可能であることなど、SOFC 等の高温電気化学システムの機械的破損計測に Acoustic Emission の利用が有効であることを明らかにし、さらにその場計測法として確立すべく、大量の AE データを in-situ 解析する手法の開発を阪大産研沼尾研究室および計測機器開発企業と共同で進めている。また、並行して電気化学データを測定することで、より現象を的確に捉える解析手法を提起している。リチウム電池開発 SOFC 開発、情報処理など様々な方面から注目され、所内河村研究室を始め様々なグループと、AE を利用した電気化学システムの長期安定性に関する共同研究も進められている。二次電池の充電状態診断にも利用できる可能性があり、今後の展開が期待される。

## 【研究活動報告】 固体イオン物理研究分野 (2011. 1~2011. 12)

教 授 : 河村純一

客 員 教 授 : S. R. S. Prabakaran (2011. 9~12)

助 教 : 桑田直明, 武野幸雄, Rangasamy Baskaran (-2011. 5), 高橋純一

博士研究員 : 岩井良樹, Hellar Nithya (2011.10-), Jeyapandian Malathi (-2011. 3)

産学官連携研究員 : 松田康孝

事務補佐員 : 早坂さゆり

技術補佐員 : 新井葉子, 橋本恵弥

大 学 院 生 : 武川玲治, 片野雄介 (休学中), Mohammed Tareque Chowdhury,  
大野大生, 加藤周太郎, 工藤将太, 石川浩紀, 大川竜徳, 藤本大地

学 部 学 生 : 沖英里香, 清水良介

本研究分野では、固体内でのイオンダイナミクスについて、レーザー分光、核磁気共鳴(NMR)、交流伝導度・誘電緩和などを用いて解析するとともに、リチウムイオン二次電池や燃料電池さらに光情報処理デバイス等への応用について研究活動を行っている。本年は、Prabakaran 教授が客員として滞在した。Baskaran 助教が韓国に、Malathi 研究員はインドに転任し、新たに Nithya 研究員が加わった。博士課程には Chowdhury 君、修士課程に石川浩紀君、藤本大地君、大川竜徳君が進学し、学部学生に沖英里香さん、清水良介君が加わった。2011 年の研究活動としては、以下のように概括される。

### 1. リチウムイオン電池の劣化を解明するための in situ 計測法の開発研究

#### i) アコースティックエミッション法

リチウムイオン電池の電極材料や電解質は、サイクルを繰り返すと劣化する。劣化に伴い、活物質の割れや液体の分解による気泡の発生が起こる。これらの破壊現象による音響信号発生(アコースティックエミッション、AE)を検出することで、リチウムイオン電池の新しい劣化診断手法につながる技術開発を行っている。本年度はこれまでに開発してきた AE 測定装置を用いて、カーボンを超える大容量の負極材料である酸化物負極(SnO、SiO)から発生する AE 信号を検出することに成功した。これらの信号を詳しく解析することにより、負極の大きな体積変化による破壊モードを検出する

ことができ、XRD では捉えられないアモルファス材料の体積変化にも適用可能であることから、劣化防止技術の開発に役立つことが分かった。これらの成果は、第 52 回電池討論会(東京)で発表された。

#### ii) In situ 顕微ラマン分光法

リチウム電池正極薄膜(LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を用い、in situ 顕微ラマン分光法によりリチウム電池正極材料の劣化メカニズムを研究している。In situ 顕微ラマン分光により、LiCoO<sub>2</sub> 正極のラマンピークは充放電を繰り返すと連続的に減少し、不純物相は現れないことが分かった。サイクル劣化した LiCoO<sub>2</sub> では、表面の Li 量が減

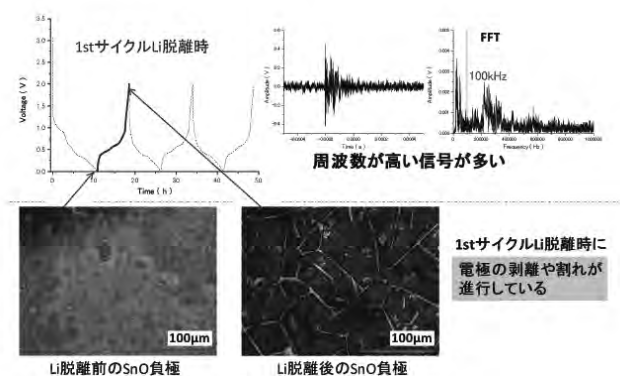


図 1. リチウムイオン電池(SnO 負極)の AE 発生と SEM による表面の割れの観察。

少し、5nm 程度のナノ微粒子化が進行する。これらのことから、正極表面での局所的な組成ずれと相分離により Li 欠陥が増え、表面の電子伝導度が高まり、光の侵入深さが減少してピーク強度が減少したと考えられる。これらの成果は、第 18 回固体イオニクス国際会議(ワルシャワ)で発表された。

## 2. 核磁気共鳴 (NMR) を用いたリチウムイオン電池の高度解析技術の開発

NMR イメージング(MRI)は物質の内部を可視化する代表的な非破壊検査手法である。近年、機能強調画像(fMRI)と呼ばれる人体の活動を反映した撮像手法が发展しており、これにより脳の活動をリアルタイムで捉えることが可能となってきた。我々はこの手法をリチウム電池に適用することで、電池内部での充放電反応や劣化の可視化を行ってきた。

本年度は正極に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を用いた電池を作成し、Li イオンを挿入脱離しながら MRI 測定を行い画像変化追跡し、充放電反応と電池劣化挙動の可視化を試みた。図 2 に正極の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  から 0.8mm 離れた電解液部分の画像を示す。図 3 の左が充放電直前(3.5V)、図 3 右がフル充電(5.0V)時に対応する。中心の円形部分が電解液中に含まれるプロピレンカーボネートからの  $^1\text{H}$ -MRI 信号である。充電を進めていくと 4V 領域と 5V 領域での二段階での画像強調が観測された。理論的な考察を行った結果 4V 領域での画像強調は正極からのリチウム脱離によるマンガン酸リチウムの帯磁率変化を反映したものであり、5V 領域での画像強調は正極物質から電解液へのマンガン溶出であると結論付けられた。さらにサイクルを重ね、電池が劣化してくると、この画像強度変化の急峻な立ち上がりが抑制され、なだらかなピーク増強になっていく様子が観測された。これらの結果から  $^1\text{H}$  MRI を用いることで間接的に正極磁性変化や電解液中の常磁性物質の溶出をリアルタイムで捉えることが可能であり、さらに電池の劣化と関連のある画像取得が可能であることが明らかとなった。これらの成果は、第 52 回電池討論会、第 18 回固体イオニクス国際会議、第 37 回固体イオニクス討論会(鳥取)などで発表された。

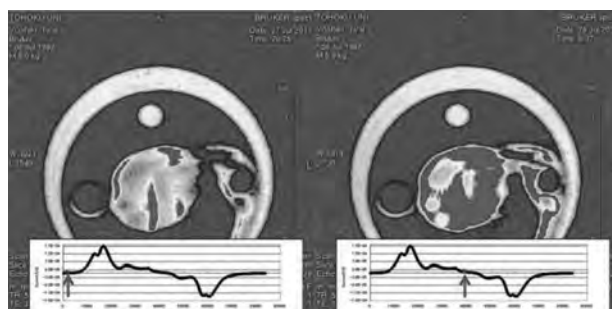


図 2. リチウム電池 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極、 $\text{LiClO}_4$ +PC 電解液、Li 負極) の in situ プロトン MRI 画像。左は 3.5V、右は 5.0V。

## 3. イオン伝導性ガラスを用いた薄膜リチウムイオン二次電池の開発に関する研究

現在、電子機器の超小型化を目指したマイクロ・エネルギー・デバイスとして、全固体リチウム電池が注目されている。本分野では、これまでにパルス・レーザー蒸着(PLD)法により、全固体薄膜リチウムイオン二次電池を試作し、その基礎的な特性について報告してきた。本年度は、5V 級の高電位正極として期待されているコバルトマンガン酸リチウム正極  $\text{LiCoMnO}_4$  薄膜を用いた薄膜電池の作製を行った。作製条件は基板温度 500℃、酸素分圧 100Pa の条件で最適な電気化学特性が得られることが分かった。さらに固体電解質を用いて薄膜電池を作成すると、4V 以上での分解反応が抑えられ可逆的に充放電が可能になることが見出された。

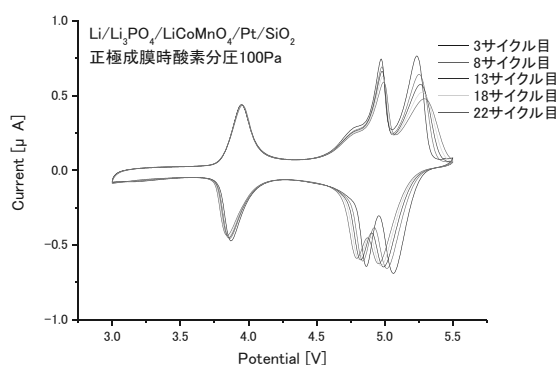


図 3.  $\text{LiCoMnO}_4$  を正極として用いた薄膜電池の CV 曲線。

**【研究活動報告】 環境適合素材プロセス研究分野 (2011.1～2011.12)**

教 授： 有山 達郎

准 教 授： 井上 亮、植田 滋

社会人ドクター： 林 明夫、山本 哲也、浅沼 稔

大 学 院 生： 夏井 俊悟(D2)

五十嵐 覚(M2)\*, 小島 克利(M2)\*, 佐々木 光平(M2)\*,  
黒澤 弘行(M2), 徳田 夏樹(M2), 松橋 昌平(M2),  
昆 竜矢(M1), 斎藤 諒(M1), 柴崎 亮(M1)

\*2011 年 3 月卒業

鉄鋼は我が国を支える重要な基盤産業であるが、地球環境及び社会との共生の観点からは多くの課題も抱えている。地球環境問題に関して、鉄鋼プロセスからの二酸化炭素発生量は我が国の二酸化炭素発生総量の約 15%を占めるなど、今後の地球温暖化ガス削減に対して影響力が大きく、プロセスの抜本的な改善が必要とされている。当研究室では今後の社会動向に適合しうる鉄鋼プロセスの実現を目指し、CO<sub>2</sub> 削減を目指した製鉄プロセスの基本設計、評価、また製鋼スラグの無害化、利材化、また高精度な介在物分析などについての幅広い研究活動を行っている。特に新しい製鉄プロセスを考える上で基幹となる高炉を対象に、将来に向けての指針構築とその思考実験に役立つ次世代型数式モデルの開発、カーボンニュートラルであるバイオマスの有効活用、低炭素に向けての新高炉原料の設計、排出される二酸化炭素の高速隔離に関する研究など、様々な角度からの研究展開を実施している。2011 年の研究活動としては、以下のように概括される。

**1. 粒子法に基づく高炉数式モデルの高精度化**

高炉は長年の技術の蓄積によりほぼ完成された反応器とされているが、経験的理解にとどまり、実態はブラックボックスに近い。その改善を図る際には数式モデル解析が有効な手段とされている。炉内解析、操業支援を目的として高炉数式モデルが今まで精力的に開発され、一定の域に達してきた。しかしながら、至近では地球環境問題から来る低還元材比操業、すなわち製鉄所に入力される炭素の削減への強い指向を背景に、従来にない低炭素高炉の検討、混合装入法の使用、あるいは炭材内装塊成鉱、鉄内装塊成鉱など新しい機能を持った複合系の塊成鉱の提案がなされるなど、高炉操業方法及び装入原料が大きく多様化、複雑化している。また、我が国では生産量の安定確保を目的に 5000m<sup>3</sup>を超える大型高炉が生産の主流となり、他国には例を見ない動きとなっている。これらの変化に伴い、高炉下部、炉床部の不均一性、不連続性が顕在化し、精度の高いガス流れ、液流れ制御の重要性が強く認識されている。そして、従来の連続体モデルでは対応が困難になってきている。このような背景から、当研究室では、高炉特有の固体運動を精緻に表現する代表的な数値モデルとして離散要素法(DEM: Discrete Element Method)に着目し、高炉移への適用研究を進めている。さらに DEM によって得られる充填層の情報を連続体モデルに反映した DEM-CFD (CFD: Computational Fluid Dynamics) による 3 次元モデルへの展開を進めている。

一昨年までの研究によって、高炉移動層内の固体運動、ガス流れをシミュレートし、ガス流れ存在下の高炉内の応力分布、非定常的なガス流れ、圧力分布を予測できる高炉内 3 次元モデルの解析に成功した。さらに、



精度を向上させるために、固体から融体への相の転換が生じる部分のモデル化に着目し、高炉内の通気性を決定する主要部分である融着帯のモデル化を行った。図1は、大型高炉を計算対象に融着帯を考慮した高炉内の3次元装入物分布計算例を示す。このように、固相から液相に変わる融着層を含めた高炉内全般の3次元的气体流れ、固体流れ挙動がビジュアルに計算可能となった。実際の高炉では固体の分布、ガス流れに関して、ほとんど計測不可能であり、上記のモデル計算結果は高炉の実操業において非常に有用な情報となる。また、粒子法をさらに精緻に高炉に適用するために、粒子個別の反応率などの情報を記述するモデルを研究中である。図2は充填層ユニットとそれに対応するガス組成の計算結果を示す。このように、粒子一つ一つの情報を反映したモデルによって、粒子単位の還元特性、反応特性を表すことができ、高炉の低炭素化に向けた様々な原料の評価が可能となる。今後、予測される新しい操業条件に対する炉内状況の予測、操業設計のガイド作りに役立つと思われる。

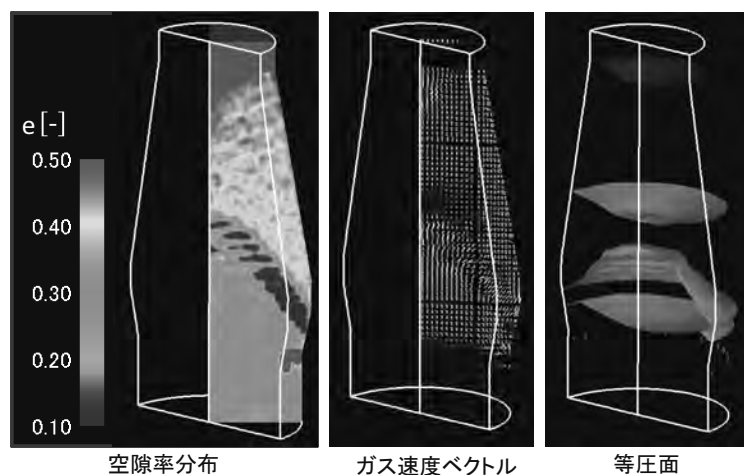


図1 DEM+CFD モデルによる高炉内の充填構造、ガス流れ計算結果

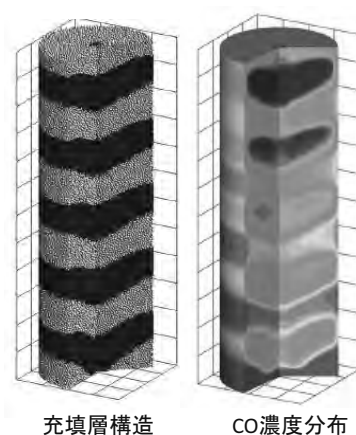


図2 充填層ユニットの詳細計算結果

## 2. MPS 法による充填層内液流れ解析

CO<sub>2</sub> 削減を目指し、高炉の低炭素化が進められている。入力炭素の低減は融体の低温化による流動性低下を招き、炉内通気抵抗の増加を誘発しやすい。高炉炉下部の高温域で生成する溶融物は固相の空隙に浸透し通気の抵抗となり、ガス流れを阻害する。固液分離を高速化できれば低炭素操業下においても圧損の低下が達成でき、操業を安定化することが出来る。本研究ではその要素となる融体の流動現象に対し、接触する固体との作用力、液体の自由表面の表現に優位性を持つ MPS 法 (Moving Particle Semi-implicit) の応用展開を行っている。粒子法の一つである MPS 法では液相を微粒の集合体として扱い、液体の界面のモデル的表現に柔軟性を持つ。その MPS モデルを用いて、液体に的確な界面エネルギー、粘性等の融体物性を与え高温融体の充填層流れ挙動を計算した。

高炉内の液相滴下を想定し、固液間の濡れ角を 90° に設定し、充填層中の液流れの計算を行った。充填層直上に初期粒径 24mm の液滴を置き、固体充填層への滴下計算を行った。滴下開始後の経時変化を図3に示す。濃色の粒子群が液滴を、白色粒子が充填物を示す。計算開始から 0.15 秒後では液滴が充填層内で分散している様子が確認できる。0.25 秒では液滴が充填層の下部に到達しており、液粒子が下部に設置した受け皿に落下している。液は降下する際、球の表面を伝わり一定量の液粒子が球下部に溜まった後に次の液滴落下が始まる。連続的に液粒子が供給される場合、液は紐状の形態をとり降下し、液粒子の供給が終了し

た時点で、紐状になっていた液にくびれが発生し、充填物下部に残留する液と落下する液滴に分かれる。0.5秒では、ほとんどの液滴が充填層を通過し受け皿に到達している。また、充填層の上部の充填物に液滴が付着しており、中心部の充填物同士の隙間に液架橋が生じていることが確認できる。付着した粒子は液滴挙動が平衡状態になった 2.0 秒でも同様に確認できる。この液架橋などの現象は充填層内液流れ実験でも観測される静的ホールドアップに相当していると思われる。全体に本計算モデルは実際の充填層内の非定常的な液流れの挙動を再現できていると考えられる。固体充填層内の液体流れと融体物性の関係を定量的に明らかにでき、反応プロセス内における固液の分離性を改善する操業方法を示すことが可能になる。

本研究の一部は平成23年度「多元研プロジェクト研究」の一環として実施した。

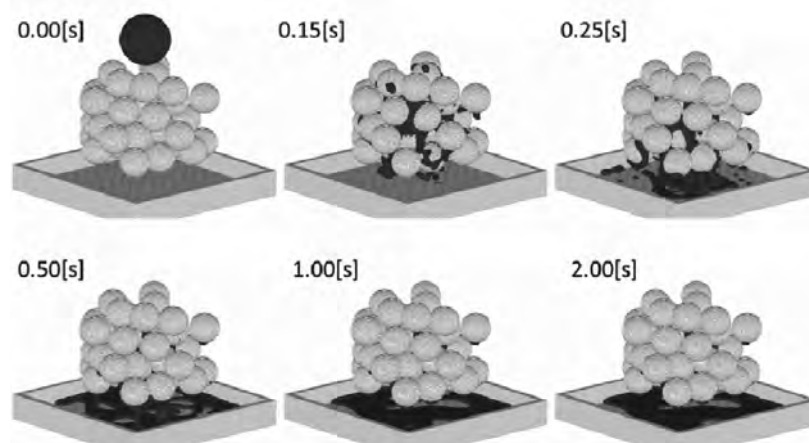


図3 充填層における液流れの経時変化

### 3. CO<sub>2</sub> 分離の実験解析とシミュレーション

地球温暖化防止のため CO<sub>2</sub> 排出削減は重要な課題である。現在、産業界で進められているエネルギー利用の効率化による CO<sub>2</sub> 排出削減にも限界があり、長期的な観点からの大幅削減に対しては CCS (CO<sub>2</sub> Capture and Storage) 技術の開発が大きなキーとなる。これに対して大規模液吸収法、吸着法などの適用、研究開発が進められているが、工業プロセスに適用するには所要エネルギー、スケールアップなどの課題も有し、さらに革新的技術が必要と思われる。本研究では、CO<sub>2</sub> 分離法として重量あたりの吸収量が多く、また所要エネルギーなどの点から固体化学吸収法に着眼した。固体による吸収プロセスは、ハンドリングの面でも有利であると考えられる。図4に固体 CO<sub>2</sub> 吸収体を用いた CO<sub>2</sub> 分離プロセスの概念を示す。排ガス中の CO<sub>2</sub> を炭酸化物として固定し、回収段階において温度あるいは圧力スイングにより CO<sub>2</sub> を分離し、CO<sub>2</sub> を濃縮回収する。ここで CO<sub>2</sub> 吸収体は、炭酸化と脱炭酸化反応を繰り返し、循環利用される。本研究は CO<sub>2</sub> 吸収能の高いアルカリ土類金属系化合物、特に Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、

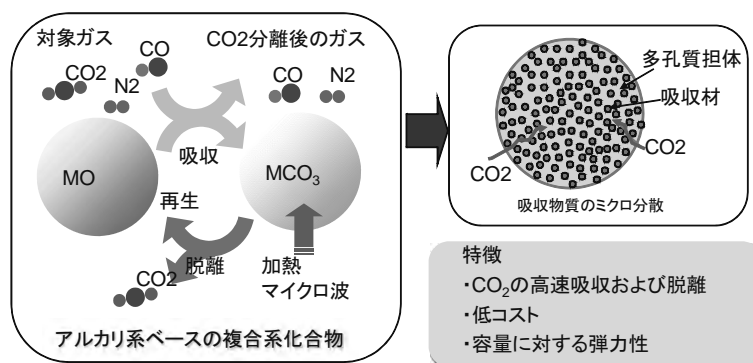


図4 固体化学吸収法のコンセプト



$\text{Li}_4\text{TiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  などの特性に着目し、それをベース物質にした新しい高性能な固体  $\text{CO}_2$  吸収体を考案し、 $\text{CO}_2$  分離に用いることを目的にしている。

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  試料を  $\text{CO}_2$  分圧 1.0, 0.7, 0.5, 0.3 気圧の雰囲気下で 1073K まで加熱した。重量変化率を図 5 に示す。 $\text{CO}_2$  分圧の上昇とともに  $\text{CO}_2$  の最大吸収量が増加することが分かる。1.0 気圧では 423K まで 10% の重量増加があり、その後 673K 程度までわずかであるが緩やかに減少する。また、773K 程度で再度重量が著しく増加し 24% に達する。1073K 程度で重量減少し、ほぼ全量の  $\text{CO}_2$  を放出する。低温では吸着、773K 以上では化学反応により  $\text{CO}_2$  が吸収される。一方低温部では反応を伴わず、吸着により重量変化を起こす。

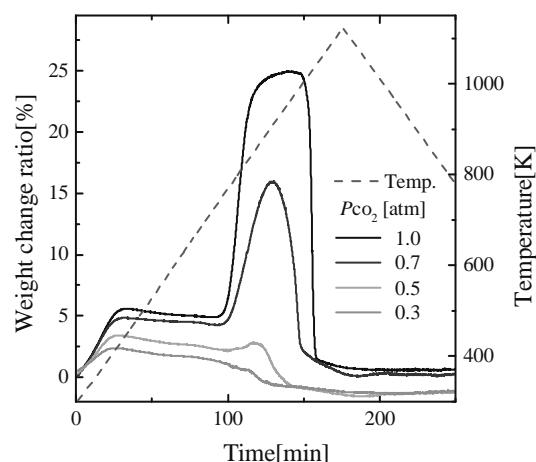


図 5 種々の  $\text{CO}_2$  分圧下での  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  への  $\text{CO}_2$  吸着挙動

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  表面への  $\text{CO}_2$  の吸着現象を解明するために、 $\text{CO}_2$  吸着に対して量子化学計算を行い、吸着サイトおよび吸着エネルギーの解析を進めている。 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  結晶のスーパーセルを構築し、その表面に  $\text{CO}_2$  を吸着した際の安定構造およびエネルギーを算出する。吸着前のスーパーセルおよび  $\text{CO}_2$  のエネルギーとの差から、吸着エネルギーを導出することが出来る。さらに、多成分系の結晶構造に対して同様のシミュレーションを行えば、 $\text{CO}_2$  の吸着に有利な組成および構造を導出することもできる。

#### 4. 製鋼スラグの安定化処理に関する研究

海洋環境では  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの存在が海洋植物の成長促進に有効であると考えられている。製鋼スラグ単独、製鋼スラグと有機物を含む土砂との混合材料の海洋環境での有効利用は鉄イオン等の供給に有効であることが知られているが、海洋植物による  $\text{CO}_2$  固定効果についての定量的解析、評価は十分でなく、スラグから溶出するカルシウムイオンによる  $\text{CO}_2$  の固定効果についても検討されていない。本研究では、製鋼スラグからの鉄イオン、カルシウムイオン、りん酸塩、ケイ酸塩等の水、海水への溶出挙動を調べ、これら各種成分の溶出速度に及ぼす諸因子の影響を測定することにより、鉄イオン・カルシウムイオンの溶出メカニズムを明確にし、効率的な鉄イオン・カルシウムイオン富化条件を見出すことを目的とする。このためには、液の pH・成分・温度・攪拌速度、製鋼スラグの成分・粒度、スラグ量／液量比等の因子を変えて、スラグからの諸

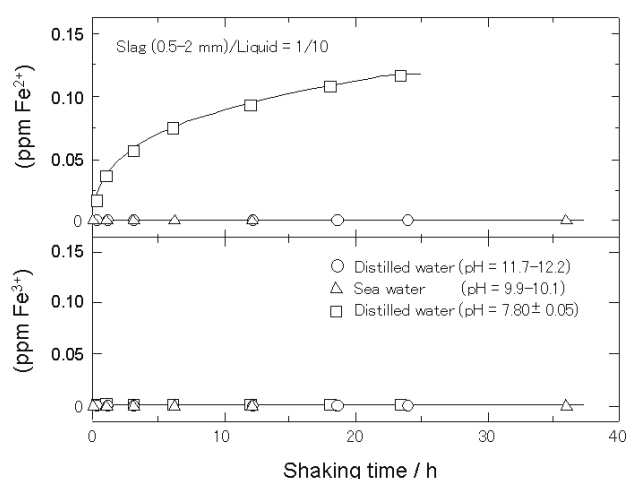


図 6 転炉スラグからの鉄イオン溶出挙動におよぼす溶出液組成および pH の影響

## 【研究活動報告】 金属資源循環システム研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：中村 崇

准 教 授：柴田悦郎

助 教：飯塚 淳

事務補佐員：菊地佳恵、渡邊道代

博士研究員：G. Mariusz、R. A. Sergiienko、S. Oleszek

研 究 員：葛原俊介、小野寺直美、大友幸子、伊藤美緒、山本裕美、  
石羽根清加、鈴木智子、高橋美由紀

研 究 生：周 玉清

大学院生：小泉琢哉、M. Panigrahi、粕谷光希、時田裕次郎

学部学生：殿本宗久、丹尾優太

本研究分野は、国内産業の持続的発展に必要不可欠である非鉄製錬業の活発な状態での持続と金属資源の効率的な循環に向けた研究活動を行っている。具体的には、非鉄金属製錬業を基盤とする金属資源リサイクル、廃棄物の無害化処理技術、エネルギー回収、処理過程における低環境負荷技術の開発ならびに社会基盤システムの開発を行っている。主に化学熱力学を学問ベースとした研究開発を行っているが、その他にも新規的な物理選別技術など化学熱力学のみでは対応できない技術課題へも積極的に取り組んでいる。2011年の研究活動としては、以下のように概括される。

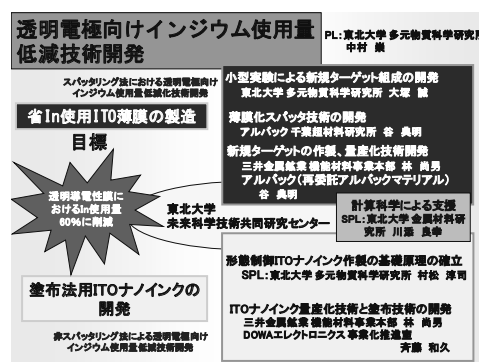
### 1. 「人工鉱床～Reserve to Stock～」新しい金属リサイクルへの取り組み

新たなリサイクルの姿として「人工鉱床」という考え方を提唱し、これをReserve to Stockとも呼んでいる。現在行われている金属リサイクル、いわゆる都市鉱山は、経済合理性の範囲で掘れるものだけを掘る、いわゆる“たぬき掘り”（いいところ取り）が行われており、戦略的なリサイクルとは異なる。

「人工鉱床」は、都市鉱山を計画的に扱ってこうと考えるもので、現在すぐにリサイクルが出来ないものであっても、一定品位以上の有用金属を含むものを一定個所に集約し、将来に向けて取り出せる形にし、いわゆる鉱床状態として貯留するものである。大量に集めることと回収に時間をかける概念を導入することで、対象物を「天然資源」に近づけ、経済合理性を解消することを目指す。現在このコンセプトをベースとして小型廃電気・電子機器に関する新しいリサイクル法が国会で審議中である。

### 2. 透明電極向けインジウム使用量低減技術開発

NEDOで行なっている省InのITO開発プロジェクトの最終年度であった。本プロジェクトは東北大学未来科学技術研究センター（NICHe）を拠点に多元研、金研、(株)アルバック、三井金属工業、DOWAエレクトロニクスとのコンソーシアムを組み、平成23年までの5年間行なわれた。計算科学とナノテクノロジーを駆使し、従来の性能を低下させずに、ITOのIn量を半減することを目標とし、技術課題目標を達成した。



### 3. 希少金属資源確保における選鉱製錬基盤確立のための研究

希土類元素等レアメタルの1次資源確保における選鉱・製錬研究の基盤設備の確立と、希土類関連技術の国内での検証・指導を実施することを目的とした研究を行っている。希土類鉱石の選鉱・製錬の最大の問題点は希土類鉱石に含まれているThやU等の放射性元素の処理である。本研究の特徴を生

かし、管理区域内で希土類鉱石の選鉱試験を行えるように設備を整え、放射性元素を含む希土類鉱石の選鉱試験が行える状態を確立した。本研究はJOGMECとの共同研究として行った。

#### 4. 海底熱水鉱床鉱石の乾式製錬プロセスの開発

海底熱水鉱床鉱石は主に黄銅鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱などから成り立ち、黒鉱と近似しているため既存の硫化鉱に対する銅製錬、亜鉛精錬、鉛製錬技術で対応できる可能性がある。しかし、黒鉱に比べて物理的・化学的性質が不均一であり、選鉱が困難な可能性がある。そこで、本研究では、未選鉱鉱石を対象とし、還元溶錬による鉛と亜鉛の揮発分離、同時にマット中への銅の分離濃縮に関する基礎的検討を行った。実験は縦型管状炉を用いて、未選鉱鉱石を黒鉛るつぼ中で1300~1500℃で所定時間保持し、生成したマットならびに揮発凝集物を分析することにより各元素の分配挙動を調査した。その結果、未選鉱の海底熱水鉱床鉱石の乾式製錬による銅、鉛、亜鉛の分離の可能性が示唆された。本研究はJOGMECとの共同研究として行った。

#### 5. 低環境負荷（ハロゲンレス）の希土類金属精錬技術の開発

希土類金属は鉱石から高純度酸化物まで製錬された後に、通常は熔融フッ化物フラックス中での電解により精錬される。そのため、環境規制による排ガスならびに排水処理の高コスト化の面から、ハロゲンレスの技術オプションが望まれている。本研究では、酸化物を利用したハロゲンレスの希土類金属の精錬技術に関して新規的な技術開発を目指している。本年度は、熔融酸化物フラックスを用いた重希土類金属の電解精錬技術の開発を目指し、各種希土類酸化物混合フラックスの液相温度を調査ならびに測定し、電解精錬の可能性を検討した。本研究はDOWAエコシステムとの共同研究として行った。

#### 6. 希土類磁石スクラップのリサイクルプロセスの開発

今後さらに必要性が増大する廃ネオジム磁石からの希土類元素（ネオジム、ジスプロシウム）の再資源化技術に関して、本研究では、熔融酸化物系フラックスによる廃ネオジム磁石からの希土類元素の選択的分配抽出技術の開発を行う。実験では、酸化物系フラックスを抽出剤とした熔融ネオジム磁石との分配実験を行った。その結果、資源として有効な形態で各種有価金属を分離回収できる条件を把握することができた。本研究は豊田中央研究所との包括共同研究の一環として行った。

#### 7. 廃電気・電子機器中の臭素系難燃プラスチックの熱分解機構の解明と金属分の臭素化揮発反応に関する研究

本研究では、電子・電気機器等に使用される臭素系難燃樹脂の熱分解時に発生する臭素化ガスによる重金属化合物の臭素化反応機構の解明ならびに金属リサイクルへの応用を行っている。廃棄物焼却炉ならびに熔融炉において、廃棄物中に含有される臭素系難燃プラスチックは熱分解し、炭化水素ガスや臭化水素ガス（HBr）などが揮発生成する。このHBrガスを利用することにより重金属の臭素化揮発分離が可能であるが、本年度は、主に、電子機器の筐体中使用される臭素系難燃樹脂製品を利用し、金属製錬ダスト中の有価金属の選択的揮発回収に関する研究を行った。また、信頼できるデータが不足している金属臭素化物の蒸気圧を測定するために高真空TG-MSの導入を行い、来年度以降、クヌッセンセル法による金属臭素化物の蒸気圧の測定を行う。本研究は科研費基盤Aの一環として行った。

#### 8. フェロチタンの熔融塩電解製錬技術の開発

本研究では、水素吸蔵合金や鉄鋼添加剤としてのチタン用途の一つであるフェロチタンを対象とし、Fe-Ti合金の共晶による融点低下を利用して、熔融塩電解による熔融フェロチタンの製錬プロセスの開発を行っている。本年度は、まずは固体フェロチタン製造を対象とした。酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）と酸化鉄（Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の焼結体をカソード電極とし、塩化カルシウム浴中で950℃で熔融塩電解実験を行った。その結果、不純物濃度が0.01~0.85 mass%のFe-Ti合金の作製に成功した。また、本年度から、高温電解（1200℃）実験も始め、熔融Fe-Ti合金の製造技術開発も進めている。

## 9. オキシハロゲン化合物の生成に関する基礎的研究

オキシハロゲン化合物は、一般ゴミならびに産業廃棄物の焼却・熔融処理から排出される燃え殻や飛灰中に含有されており、水溶液浸出による飛灰からの塩素除去ならびに重金属回収を妨害している。オキシハロゲン化合物の生成機構を明らかにすることにより、焼却・熔融処理プロセスで発生する飛灰の化学形態制御が可能となり、その結果、飛灰の処理効率が向上すると期待される。本年度は、塩化水素濃度、酸素濃度、水分濃度が調整可能な混合ガス導入系を備えた反応装置を用いて、焼却炉内からのキャリーオーバー分としての $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) 粉末の塩化反応過実験を低温 ( $200^\circ\text{C}$ ) で行い、一般的な脱塩剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の塩化反応と比較した。その結果、 $\text{C}_3\text{A}$ は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とほぼ同程度の速度で塩化することが明らかとなり、バグフィルタにおける塩化反応場においてアルミニウムとカルシウムの複合オキシハロゲン化合物が生成することがわかった。また、塩化反応後の $\text{C}_3\text{A}$ 試料を焼成すると、結晶性の高いオキシハロゲン化合物が生成することがわかり、この結果から飛灰の再加熱によりフリーデル氏塩などの難溶性の複合オキシハロゲン化合物がする可能性が示唆された。

## 10. 硫酸第一鉄溶液の酸化によるスコロダイトの生成ならびに結晶成長

非鉄製錬プロセスにおける煙灰等の副生物に含有される砒素を安定的に抽出固定する方法として、結晶質の砒酸鉄水酸化物であるスコロダイト ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を硫酸溶液中で合成することが挙げられる。高濃度 $\text{As}(\text{V})$ 溶液に $\text{Fe}(\text{II})$ を共存させて、 $\text{Fe}(\text{II})$ をガス酸化することでファセット状の粗大スコロダイト粒子が合成される。本年度は、昨年度に引き続き、スコロダイト合成反応時に混入する不純物元素 ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ ) の影響を調査した。不純物元素の混入による溶液組成、 $\text{pH}$ ならびに $\text{ORP}$ の変化、結晶形態に及ぼす影響、生成スコロダイト粒子中の不純物の分布状態を調査した。また、ファセット状の粗大スコロダイト粒子の生成機構の解明を目的として、 $\text{Fe}(\text{III})$ 溶液を滴下する条件でも実験を行い、 $\text{Fe}(\text{II})$ のガス酸化が及ぼす効果を検討した。本研究はDOWAメタルマイン（株）との共同研究で行われている。

## 11. 鉛製錬工程を利用したブラウン管鉛ガラスカレットの資源化処理プロセスに関する研究

国内で排出される廃ブラウン管のファンネルガラス（鉛含有ガラス）カレットのほぼ全量が海外へブラウン管ガラス原料として輸出されている。したがって、海外の工場閉鎖に伴う輸出の停止により、国内での鉛ガラスカレットの処理が必要不可欠となり、その資源化処理の重要性が増す可能性がある。そこで、本研究では、廃ブラウン管鉛ガラスカレットを国内の鉛製錬プロセスで有効に再資源化するための研究開発を行っている。想定するプロセスとしては、フッ酸で鉛ガラスカレットを溶解し、鉛ガラスを溶解したケイフッ酸溶液は、鉛製錬所の鉛電解精製の電解液に導入、または、既存の電解槽を利用した鉛電解採取の電解液として鉛を回収する。さらに一部の鉛含有溶液に関しては、硫酸塩沈殿などにより鉛を沈殿回収して鉛溶鉱炉への鉛原料とする。本年度は、昨年度に引き続き上記プロセスの開発に向けた各種実験を行い、具体的なプロセスフローならびに操業条件に関する提案を行った。本研究は環境省廃棄物処理等科学研究費補助金により行った。

## 12. コンクリート廃棄物の再資源化プロセスの開発

コンクリートは我々が最も多量に使用している物質の一つであり、そのマテリアルリサイクル技術を開発することは循環型社会の構築に向けて不可欠かつ喫緊の課題である。コンクリート廃棄物のマテリアルリサイクルにおいてはセメント水和物部分のリサイクル技術開発がその最大の障壁となっている。水と二酸化炭素のみを用い、化学的にコンクリートをリサイクルする技術の開発を行っている。今年度は、コンクリートスラッグのリサイクル技術の実用化を目指し、パイロットスケールプラントの設計と製作を行った。パイロットスケールプラントを用いたりサイクル試験を行い、実用化のためのデータを取得した。本年度は更にコンクリート廃棄物からの脱リン材製造技術の実用化に向けた研究を行なった。本研究は日本コンクリート工業（株）の共同研究で行われている。

### 13. 超音波照射によるマイクロバブルの高速挙動を利用した新規洗浄プロセスの開発

マイクロバブルは、通常の気泡に比べて比表面積が大きく、またその表面が電氣的に帯電しているため、汚れなどの吸着能が高い利点を持っている。また、マイクロバブルは微小なため、汚れと洗浄対象の間隙や空隙に浸透しやすく、微細構造表面や微小な汚れの洗浄に利用できる可能性を持っている。本研究では、マイクロバブルに超音波を照射することにより、マイクロバブルの高速挙動を実現化し、洗浄への応用を目論んでいる。本年度は、シリコンウェハ上のワックスや加工された表面上でのマイクロバブル超音波洗浄の効果を検討した。

### 14. 有機溶媒中の超音波キャビテーション場のアーク放電によるナノカーボン材料の作製

有機溶媒に浸漬した超音波照射用ホーンをカソード電極とし、その下から任意の金属のアノード電極を挿入することにより電極間ギャップが超音波キャビテーションで満たされることになる。この方法により、絶縁性の有機溶媒中でも低電流の安定したアーク放電が可能となる。本年度は、タングステン電極を使用してエタノール溶媒ならびにベンゼン溶媒中でタングステンカーバイド (WC) のナノ粒子を作製した。エタノール溶媒から作製したWCナノ粒子は水素精製による不純物カーボンの除去方法を確立し、超硬材料用の可能性が見出せた。また、ベンゼン溶媒から作製した、高比表面積カーボン中に分散したWCナノ粒子はキャパシター材料としての評価を行った。本研究の一部は附置研究所間アライアンス「環境調和材料・デバイスプロジェクト」として、本間研究室と共同研究を行っている。

### 15. 非鉄製錬業における環境負荷元素の制御技術と社会貢献調査

国際的な資源確保の競争の中、低品位鉱石の使用が避けられない状況にあり、さらには製品中の特定物質の使用規制や環境規制が強まっていく中で、今後、国内の非鉄製錬業が持続的に発展していくためには、鉱石由来の水銀や砒素等の環境負荷元素を回収管理していくことが以前にも増して重要になっている。また、不純物を含めた多種多様な元素を制御する技術は非鉄製錬業が得意とするところであり、鉱石由来に限らず多様な廃棄物中の環境負荷元素を制御する役割を担うことは社会貢献として重要である。本年度は、国際的な流通を制限する条約作りが進められている水銀に関して、非鉄製錬業における発生状況調査ならびにサンプル分析等を行い、今後検討すべき具体的な課題を明らかにした。

### 16. 自動車に関するレアメタルのマテリアルフロー調査

環境省・経済産業省の連携で使用済み小型電気・電子機器の回収に向けた試験が行なわれているなど、廃製品からのリサイクルの機運が高まっている。電子廃棄物 (E-Scrap) としては、小型電気・電子機器だけではなく、自動車にも注目する必要がある。廃自動車には多くのE-Scrap本体 (エアコン、カーナビゲーション、ETC機器やオーディオ機器など) が搭載されているだけでなく、パワーウィンドウやワイパー、ドアミラー向けの基板・電装部品が多く搭載されているためである。さらに、ハイブリッド車 (HV) や電気自動車 (EV) にいたっては電気駆動用のジェネレータ、インバータ、モータ、バッテリー等に加え、さらに多くの制御系基板・電装部品などのレアメタルを含む部品も多く搭載されている。そこで、本研究では自動車の部位ごとのレアメタル含有量を整理し、今後の廃自動車からの回収ポテンシャル量の把握を試みた。

特にレアメタルとして、自動車分野における環境規制に関連したPt需要の高まりに着目し、各種統計資料を基に自動車に係る日本のPtのマテリアルフローを作成した。しかしながら、データの限界により、自動車一台当たりの平均Pt 使用量については国内のPt 総使用量から算出するなど、実態と乖離している可能性も指摘されていた。そこで本年度は、より実態に則したマテリアルフローを描けるよう、廃自動車部品の分析などを通じ、データの精緻化を目指した。

また、資源制約で大きな問題となっている希土類元素の中でネオジム磁石の構成元素である、ネオジムとジスプロシウムがどのような製品にどの程度使用されているかを把握した。

## 【研究活動報告】 軟X線顕微計測研究分野 (2011. 1~2011. 12)

教 授:柳原 美廣

准 教 授:江島 丈雄

助 教:羽多野 忠, 津留 俊英, 豊田 光紀

研究支援者:田中 勇

大 学 院 生:相原 翔学, 對馬 康平, 内田 健太郎, 根市侑太郎,  
山添 健二郎

学 部 学 生:井下 秀一, 照井 修平, 深山 宇大

本研究分野では、多層膜反射鏡を用いた広視野・高分解能軟X線顕微鏡の開発と、その生体試料観察への応用を研究している。また、それに必要な要素技術の開発を併せて行っている。2011年の研究活動は以下のように概括される。

### 1. 軟X線顕微鏡の開発と生体試料観察への応用

脳の機能解明ために脳全体の神経配線を解読するコネクーム計画など、固定した生物試料であっても高空間分解能と広視野を必要とする試料は数多く存在する。一方で、波長13.5nm付近は、EUVL応用を目指した光源、光学系、検出器などの開発が進んでおり、真空紫外、軟X線領域で唯一、高空間分解能と広視野の物質観察が可能な波長域である。しかしながら、リソグラフ応用のための研究が先行したため、生物応用がほとんど考えられてこなかった波長域でもある。このミスマッチを解消するため、軟X線顕微鏡に最適な包埋方法、染色方法の探策を行った。

調べた試料はマウス肝臓の固定し、包埋方法および染色方法を変えて撮像した。その結果、アクリル樹脂で包埋した400nm厚の切片試料を波長11~15nmで観察すると、特にコントラスト強調のための染色を行わなくても、コントラストおよび透過率のバランスの良い画像が得られることが明らかとなった、図1に波長13.5nmで撮影した例を示す。撮像結果から、細胞内の各構造がはっきりと観察できることが分かる。

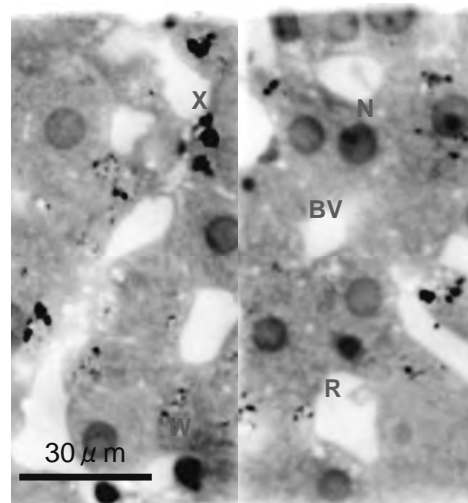


図1. マウス肝臓の軟X線透過像. N: 核 BV: 毛細血管 W: 管壁細胞 R: 赤血球 X: 不明

### 2. 高倍率多層膜ミラー結像系によるEUVリソグラフィ用マスクの実波長観察

EUVリソグラフィ用のマスクの開発では、基板となる多層膜ミラーおよびミラー上に配置される吸収体パターン双方に生じる欠陥を検査するための顕微鏡システムが求められている。我々は、100μmを超える広視野を高分解能で一括観察できる、多層膜ミラー結像系による顕微鏡システムを開発している。顕微鏡は、兵庫県立大放射光施設NewSUBARUの偏向電磁石部(BL3B)で生じた白色EUV光を用い、波長13.5nm用Mo/Si多層膜ミラーで構成した照明光学系、および、拡大結像系により、マスクの明視野反射像をCCDカメラ上に拡大投影する。拡大結像系は、Schwarzschildミラー(開口数0.25)の後段に凹面鏡を付加した3面鏡による2段拡大系を新たに考案した。付加鏡は、2段拡大により倍率を約1480倍に向上させると同時に、フィールドフラットナーとして軸外収差の1つである像面湾曲を良好に補正する。このため、新型3面鏡では、直径160μmを超える広い視野内で、約30nmの回折限界分解能が期待できる。

多元研技術室と共同で開発した新型結像系で構成した顕微鏡による、EUVリソグラフィ用マスクの観察例を図2に示す。図はX線CCDカメラ(画素径 $13.5\mu\text{m}$ 、有効画素数 $2048\times 2048$ )の17%の領域を拡大したもので、暗部は、TaBN吸収層(厚さ $66\text{nm}$ )を、明部はマスクブランクとなるMo/Si多層膜の開口部を示している。

図右部分の格子パターン線の線幅は $88\text{nm}$ であり、10秒程度の露光時間で格子像を明瞭に観察することが可能であった。今後は、 $16\text{nm}$ ノード世代への適用を目指し、対物鏡の残収差の低減および、照明系の強度および均一性の向上のための改良を産業界と共同で進める予定である。

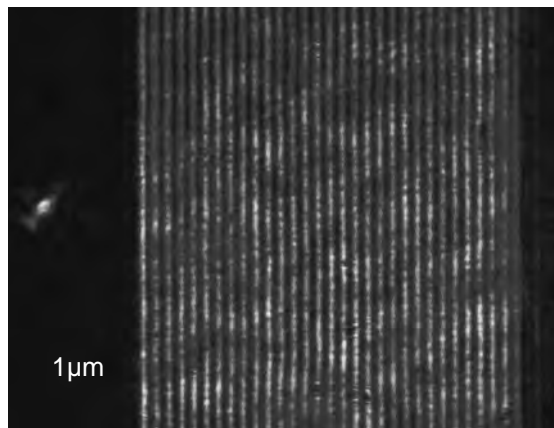


図2. EUVリソグラフィ用マスクの明視野像。

### 3. 軟X線多層膜曲面鏡上で所定の強度分布を持つ大口径イオンビームの生成

当研究分野では、イオンミリング法による軟X線多層膜鏡の $0.1\text{nm}$ 精度反射波面補正技術の開発を目指している。曲面基板上の多層膜全面を一括でミリング補正するためには、イオンミリング速度のイオンビーム入射角特性を考慮したイオンビーム強度分布補正マスクを作製しなければならない。曲面鏡の凹面形状を微小平面で模した擬似球面ホルダー上にフォトリソでミリング領域指定したSiウエハー小片をマウントし。ミリング速度の入射角依存性を計測した。得られた入射角特性から、自転する多層膜上でイオンビームの空間密度分布とミリング時間の積を一定にするイオンビーム強度補正マスクを作製した。図3に示すように、開発したマスクによってマスク未使用時の $\pm 6\%$ の強度分布を補正し、 $1\text{nm}$ の波面誤差補正に要求される $\pm 2\%$ 以内の均一化を実現した。

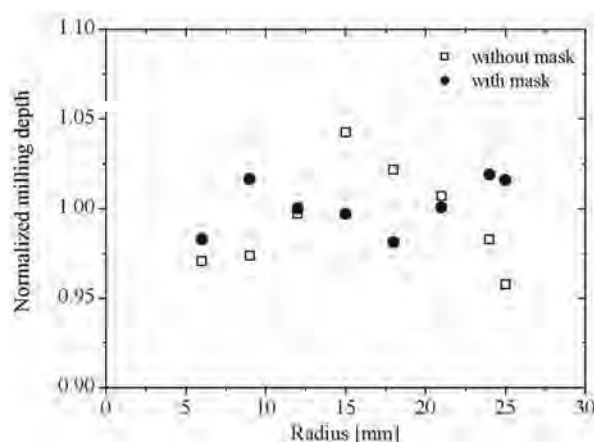


図3. 曲率半径 $65.9\text{mm}$ の凹面上のイオンミリング深さ分布とイオンビーム強度分布補正マスクによって均一化したミリング深さ分布。

### 4. 炭素の窓ダブル等周期ブロック多層膜の設計・製作と反射率評価

炭素の窓広帯域多層膜開発の基礎研究として、異なる周期膜厚の等周期多層膜ブロックを二つ積層したダブル等周期ブロック構造多層膜を設計した。一つの等周期ブロックについて透過率ピークが反射率ピークの低エネルギー側に現れることを見出し、よく知られた硬X線多層膜スーパーミラーとは逆に上層より下層のほうが膜厚が厚くなる順序で等周期ブロックを積む構造が有利であることを提唱した。期数130のCo/C等周期多層膜を窒化シリコン薄膜上に成膜して放射光施設で透過率と反射率を測定し、予想した分光特性を確認した。ダブルブロックCo/C多層膜と、その上層ブロックに相当するCo/C等周期多層膜を成膜して反射率を測定し、ダブルブロック構造で高スループット化されていることを確認した。これらの実験結果を図4に示す。

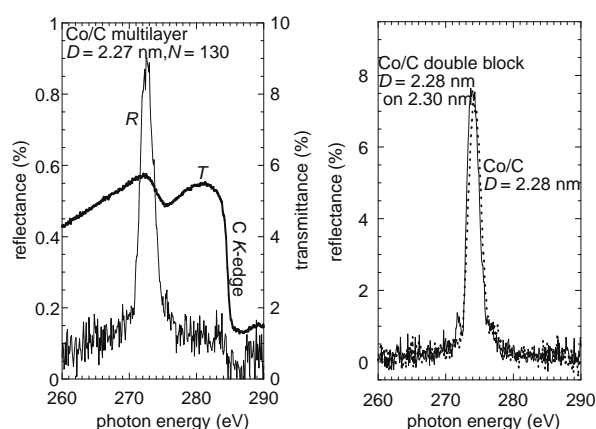


図4. Co/C等周期多層膜の反射率と透過率(左)およびダブルブロック構造多層膜の反射率(右)。



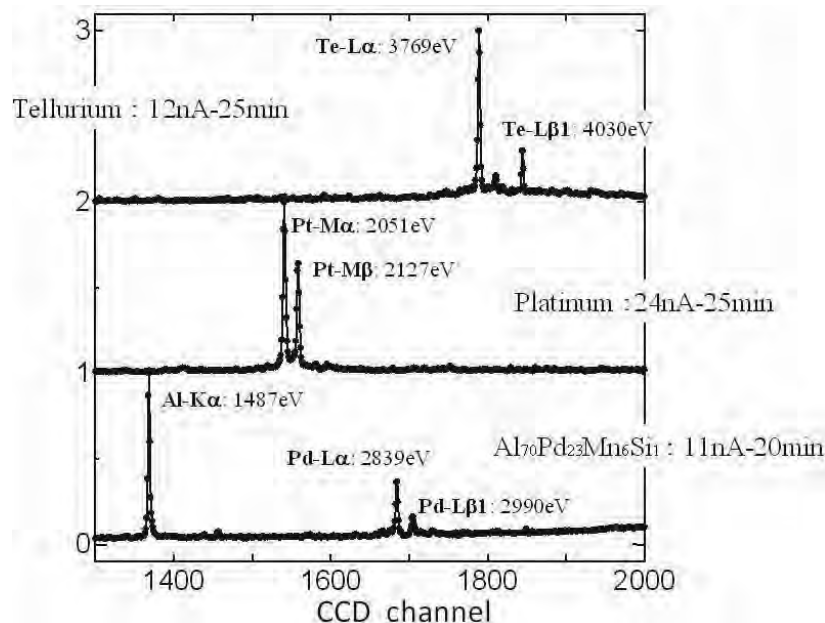
## 【研究活動報告】 電子回折・分光計測研究分野 (2011.1~2011.12)

教 授 : 寺内 正己  
 准 教 授 : 津田 健治  
 助 教 : 佐藤 庸平  
 技術職員(兼) : 佐藤 二美  
 学 振 研 究 員 : Philipp Wachsmuth(~2011.3)  
 大 学 院 生 : 森川 大輔, 越谷 翔悟, Mahbubul Haque,  
                   川又 紀夫(~2011.3), 船尾 拓也(~2011.3), 佐野 力也,  
                   遊佐 郁真, 齋藤 泰樹(2011.4~)  
 学 部 学 生 : 井草 亮介(~2011.3), 齋藤 泰樹(~2011.3)

本研究部では、電子顕微鏡法を基盤とした物質の局所領域の結晶構造・電子構造の解析手法の開発とその物性物理学への基礎的応用を行っている。2011年度の研究活動としては、以下のように概括される。

### 1. ナノスケール軟X線発光分析システムの開発

開発してきた世界初の電子顕微鏡用高分解能軟X線発光分光装置のより実用的な応用の観点から、測定エネルギー領域をこれまでの60-1200eVから50-3800eVへと拡張した汎用機を開発するプロジェクト（JST産学共同シーズイノベーション事業「ナノスケール軟X線発光分析システムの開発」）を、産官学の連携体制で展開している。本年度は、高エネルギー領域の拡張を目指した、新設計の広帯域多層膜回折格子の実装テストを行った。右図は、レプリカ回折格子表面に新多層膜構造を形成し、その回折格子



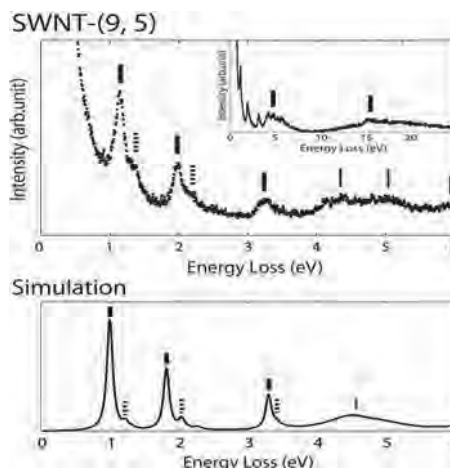
子を電子顕微鏡に装着して測定した結果を示す。従来の回折格子での測定上限は2keV程度であったが、1.5-4keVにおいて有意な強度の測定が可能であることが確認できた（放射光での回折効率評価でも同様な結果を得ている）。

### 2. 高分解能電子エネルギー損失分光法によるカーボンマテリアルの電子構造評価

電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光（EELS）法を用いて、ナノスケール領域から誘電的性質・伝導帯状態密度分布の測定を行い、ナノスケールマテリアルの電子構造・誘電応答の解明を行っている。単層カーボンナノチューブのようなナノマテリアルは表面プラズモンによる誘電応答が支配的となるため、1次元円筒構造をしたナノチューブがどのような誘電応答を示すのか明らかにする必要がある。そこで単層カーボンナノチューブのEELSスペクトルと、シミュレーションとの比較を行っ

た。EELS測定では、1次元構造に起因したバンド間遷移の観測に成功し、さらにナノチューブのバンド間遷移では特定できないスペクトル構造を観測した。この構造はシミュレーションとの比較によりナノチューブ軸に対して垂直方向の振動モードに起因した構造であることが明らかになった。このことから、1次元構造に特徴的な誘電応答の解析に成功した。

また、 $C_{60}$ フラーレンを高温高压圧縮により作成した3次元 $C_{60}$ ポリマーの電子状態解析を行った。理論的に金属と予想されているImmm型の3次元 $C_{60}$ ポリマーを、ナノスケール領域からの内殻電子励起スペクトルを測定し、伝導帯状態密度分布にフェルミエッジを観測することに成功した。このことにより初めて金属であることを確認した。



単層カーボンナノチューブ1本のEELSスペクトルとそのシミュレーション

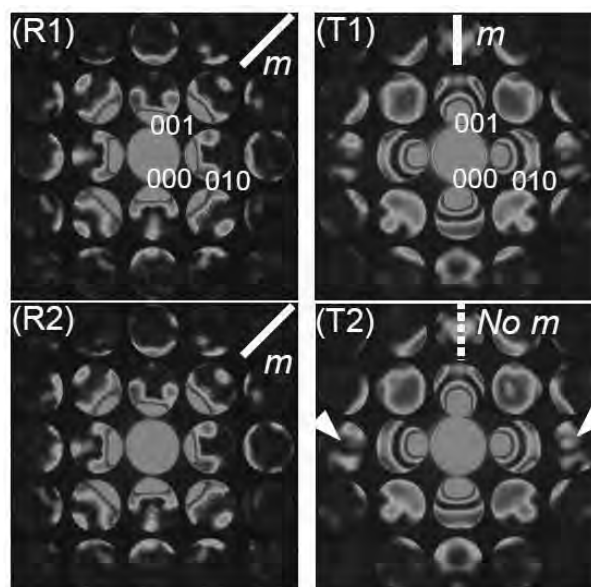
### 3. 収束電子回折法によるナノ領域の精密結晶構造

#### 解析法の開発と応用

収束電子回折法を用いたナノ領域の精密結晶構造解析法、静電ポテンシャル分布および電子密度分布解析法の開発と応用に取り組んでいる。

典型的な強誘電体である $BaTiO_3$ および $KNbO_3$ に収束電子回折法を適用して、局所領域の対称性を調べた。その結果、低温の菱面体晶相では試料のほぼ全域で良好な対称性を示すのに対し、室温正方晶相では局所的に正方晶の対称性が破れている領域がナノスケールで分布していることを見出した。これはナノサイズの電子プローブを用いる収束電子回折法を用いて初めて明らかになったものであり、これまで提案されている種々の相転移モデルとの比較を行っている。

また、Aサイト秩序型ペロブスカイト構造を持つ強相関電子系酸化物 $SmBaMn_2O_6$ に収束電子回折法を適用して空間群対称性を決定し、高温プロトタイプ相の正方晶相からインコメンシユレート相、室温斜方晶相、低温斜方晶相へと変化する複雑な逐次相転移系列を明らかにすることに成功した。さらに、低温相は中心対称性を持たずかつ電荷整列相であることから、低温相が電子強誘電体である可能性を指摘し、その強誘電性発現機構について議論した。



菱面体晶相(R1, R2)および正方晶相(T1, T2)で得た $BaTiO_3$  [100]収束電子回折図形

### 4. X線分光計測技術の応用と新展開

$\alpha$  ボロンや $Mn_3O_4$ の異方的軟X線発光分光計測による価電子分布の異方性検出実験、および、新しいグラフェンネットワーク物質である鋳型ゼオライトカーボンの価電子エネルギー分布計測（多元研の京谷研究室との共同研究）を行い新たな知見を得た。また、X線インコヒーレントチャネリングパターンと結晶の局所対称性の相関に関する研究を新たに開始した。

## 【研究活動報告】 電子線干涉計測研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授：進藤 大輔  
 准 教 授：村上 恭和  
 助 教：赤瀬 善太郎  
 研究支援者：柳 源澤  
 COEフェロー：鄭 鐘錫  
 共同研究員：小野 裕之（TDK株式会社）  
 大 学 院 生：稲田 圭克，倉前 隆一，鈴木 聡之，丸山 昂洋，  
 大城 宏友，太田 敦夫，佐藤 邦昭

本研究分野では、電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法による先端材料の電氣的・磁氣的構造の解析を実施している。また、ピエゾ駆動2探針ホルダを用い、局所領域での電圧印加や導電性の評価も行っている。具体的な研究成果は以下の通りである。

### 1. $\text{MnV}_2\text{O}_4$ の格子変態と磁気変態に関する微細構造解析

スピネル型の結晶構造を持つ $\text{MnV}_2\text{O}_4$ は約52Kで立方晶→正方晶型の変位型相変態を示す。また格子変態に同期してMnとVのフェリ磁性的なスピン配列の様式も変化し、変態温度近傍では0.1%オーダーの顕著な磁場誘起歪も観察されている。これらの相変態プロセスを透過電子顕微鏡を用いて明らかにした。立方晶→正方晶変態に伴い、高温側で観察される微細な縞状の磁区が、ミクロンスケールのプレート状の磁区に変化した。熱磁曲線に異常が見られる42K以下の温度域まで試料を冷却すると、多くの部分でプレート状の磁区が消失したが、図1に示すようなドット状の磁気コントラストが一部の領域に残存した。この領域は、結晶学的なトレース解析の結果、二種類の双晶プレートが交差する特殊な部分であることがわかった。双晶の交差に伴う局所的な格子歪の存在と磁区構造の安定化についても考察を行っている。本研究は理研・外村グループと東大・有馬研究室との共同研究として実施された。

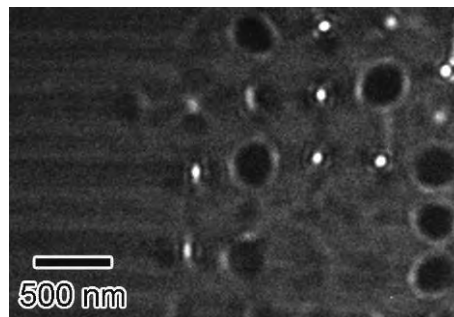


図1 40 Kで観察されたローレンツ顕微鏡像。

### 2. 電子線ホログラフィーによる $\text{BaTiO}_3$ コンデンサの電場解析

積層セラミックコンデンサの研究開発においては、微細構造を介した特性の制御は重要な課題である。特に元素添加や析出物の生成に伴う誘電体層の電位分布の変化に多くの感心が寄せられている。この問題に対して電子線ホログラフィーの活用が期待されるが、試料の帯電や膜厚変化など、幾つかの因子が詳細な解析の妨げとなる。本研究では、誘電体として単結晶 $\text{BaTiO}_3$ を用いて作製したモデルコンデンサ試料を使用して、電圧印加した試料の誘電体層が示す本来の電場の観察を試みた。図2(a), (b)は電子線ホログラフィーによって得られた位相再生像、図2(c)は位相再生像のシミュレーションを示す。図2(a)のデータでは、電極プレートの方に対して大きく傾き歪んだ等電位線が観察された。これは試料の帯電及び試料厚さの変化によるアーティファクト成分の影響である。図2(b)では、印加電圧の異なる二枚の位相再生像の差分(印加電圧6V, 2Vの条件で得たデータの差し引き)を求めることにより、アーティファクト成分が除去され、誘電体領域の電位分布を詳細に観察できた。減算処理を施した結果はシミュレーション(図2(c))ともよく一致している。本研究はTDK株式会社との共同研究として行われた。また本成果は、日本金属学会・金属組織写真賞(奨励賞)を受賞した。

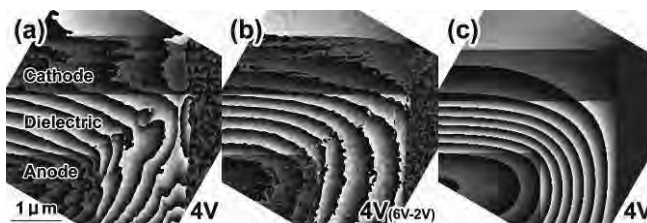


図2 観察結果とシミュレーションの比較 (a)位相再生像 (b)減算処理を施した位相再生像 (c)位相再生像のシミュレーション

### 3. エネルギーフィルタTEMを用いた $\text{LuFe}_2\text{O}_4$ における電荷整列ドメインの解析

$\text{LuFe}_2\text{O}_4$ では310K以下の温度域で、電荷整列現象( $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の規則的配列)の傾向が強まる。しかし基底面(c面)の三角格子に由来するフラストレーションのため、電荷整列現象は長距離秩序として発達しにくい。本研究では、エネルギーフィルタTEMを用いて、本物質における電荷整列現象のドメイン構造(電荷整列ドメイン)の形態的特徴と温度依存性について解析を行った。図3(a)に299Kにおける電子回折図形を示す。ブラッグ反射に由来するスポットのほか、電荷整列現象に由来するストリーク状の散漫散乱(図中の矢印)が観察された。図3(b)及び(c)に散漫散乱の一部を励起した状態で結像した299K, 88Kにおける暗視野像をそれぞれ示す。冷却に伴い電荷整列ドメイン(図中の斑状のコントラスト)の平均的なサイズは増加したものの、88Kにおいてもなお電荷整列ドメインは長距離秩序として発達しないことが分かった。本研究は有馬研究室(現東大)との共同研究として行った。また本成果は、日本金属学会の優秀ポスター賞を獲得した。

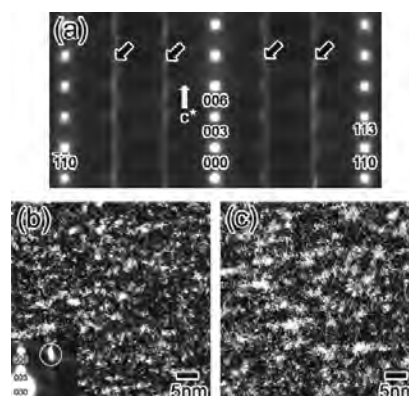


図3 (a)299Kにおける電子回折図形. (b)299Kにおける暗視野像. (c)88Kにおける暗視野像.

### 4. 電磁鋼板中に導入した人工欠陥による磁壁ピンギのローレンツ顕微鏡観察

電磁鋼板を交流磁場下において使用した際のエネルギー損失の一因として、鋼板中の欠陥と磁壁の相互作用が挙げられる。この相互作用を、欠陥のサイズに基づいて系統的に評価するため、結晶方位を考慮して作製したTEM観察用試料に収束インビーム装置(FIB)を用いて「サイズを制御した微小な孔」を導入した。この試料に、透過型電子顕微鏡内で磁場を印加し、磁壁が移動する様子をローレンツ顕微鏡法でその場観察することで、ピンギサイトのサイズと位置が磁壁ピンギに及ぼす影響を系統的に評価することを試みた。また、マイクロ磁化解析シミュレーションで観察結果を再現することで、ピンギ時のエネルギー変化についても評価を試みた。図4 (a)(b)はそれぞれローレンツ顕微鏡像およびマイクロ磁化解析で得られた結果である。また(i)は、磁壁が孔にピン止めされる前の状態、(ii)はピン止めが起こっている最中の状態、(iii)は磁壁が孔から外れた状態を示している。磁壁が孔にピン止めされてから外れるまでの、印加磁場の変化量は、孔の寸法とともに大きくなる一方、磁区構造は孔の寸法によらず相似形をとっていることが分かった。また、孔の寸法が大きいほど、孔の位置で磁壁が安定化する傾向にあることがわかった。本研究は住友金属工業(株)との共同研究として行われた。

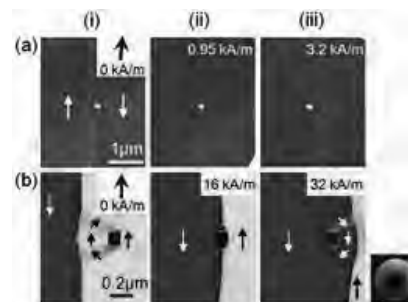


図4 (a)電磁鋼板中の孔の周辺のローレンツ顕微鏡像. (b)マイクロ磁化解析によるシミュレーション結果.

### 5. 電子線ホログラフィーによる帯電した生体試料と探針の間の相互作用の観察

生体試料のような非導電性材料を透過型電子顕微鏡を用いて観察する際、二次電子放出に伴い試料が強く正に帯電し、それが試料ドリフトにつながり詳細な微細構造の観察を妨げることが知られている。本研究では導電性を有する微小探針と帯電した生体試料の間の電場を電子線ホログラフィーにより観察した。図5(a)は電子線ホログラフィーにより得られたコラーゲン線維試料周辺の位相再生像であり、電場を等高線により可視化している。試料周辺の等高線は密に存在し、試料が強く正に帯電している様子が観察された。図5(b)は図5(a)のシミュレーション結果であり、実験結果とよく一致しており、これより試料帯電量が約0.84 fCと見積もられた。図5(c)はFIB加工により先鋭化した探針を試料に近づけたときの、図5(d)はその探針を試料に接触させたときそれぞれの位相再生像である。探針を試料に近づけるだけでは等高線の間隔に大きな変化は認められないが、探針が試料に接触したとき等高線の間隔は大きく広がり、顕著に試料帯電が抑制されることがわかった。本研究は東北文化学園大学の近藤尚武教授との共同研究として行われた。

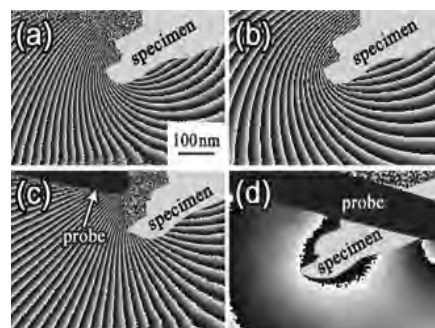


図5 (a)位相再生像と(b)そのシミュレーション結果. (c), (d)は探針を近づけたときおよび探針を接触させたときそれぞれの位相再生像.

## 【研究活動報告】 走査プローブ計測技術研究分野 (2011.1～2011.12)

教 授：米田忠弘

講 師：高岡毅

助 手：道祖尾恭之

大学院生：Mohammad Shahed, 一色弘成, Rahim Abdur, 長谷川智

鈴木哲也、刘 杰、黄 宏偉、呂 佳翰、成田和也

本研究部門においては表面の原子レベルでの物性評価のための先端的な走査プローブ顕微鏡開発を行っている。2011年の活動を総括すると以下の通りである。

### 1. 単分子磁石TbPc<sub>2</sub>分子に対するアルカリ金属ドーピングによるスピン制御

単分子磁石 (SMM) は一つで磁石の性質を示す分子である。近年、多くの研究がなされているが、その磁石としての性質は、スピンの一旦ある方向を向いた場合に、逆の方向にスピンが向くまでの時間 (緩和時間) が他の分子に比べて長いことから発現し、緩和時間内ではその磁石としての特性を保持できる。分子を電子材料として利用すること、またスピンの自由度を用いた情報処理に関心が寄せられるなどの背景から、単分子磁石は大きな可能性を持った材料である。前年までにそのスピンをSTMで原子レベルで検知することに成功している。本年度はSMMのスピンを、アルカリ金属をドーピングすることで制御できないかを検証した。

実験に用いたSMM試料分子は2層のフタロシアニン (Pc) を配位子とするテルビウム錯体(bis(phthalocyaninato)terbium(III) complex (TbPc<sub>2</sub>)) である。113の原子からなる大きな分子であるが、応用上有利となる真空昇華蒸着によって基板の上に薄膜を形成することが可能である。そのようにして得られた極薄膜のSTM像を図1(a)に示す。0.4 nmの高さの正方格子を作って膜成長する。この分子膜の上にCs原子を蒸着した。その結果を図1(b)に示す。格子の上に明るい点として観察されるのがCs原子である。Pc配位子の中央に位置している。この像がCs原子を反映していることを確認するために、DFTによるSTMシミュレーション像を計算した。その結果を図1(c)(d)に示す。それぞれ膜に交互に現れる上下のPcが45度回転した、30度回転したTbPc<sub>2</sub>のそれぞれにCsを吸着させたモデルをエネルギー最適化計算した後に、STMをシミュレートしたものである。結果はCs原子が輝点として観察されており、またSTM像は30度回転したTbPc<sub>2</sub>に吸着したものに類似している。

Cs原子の吸着エネルギーは弱く、そのためSTM探針でそれを操作することは容易に行うことができる。図2(a)はCsの被覆率の高い表面でのSTM像であるが、TbPc<sub>2</sub>の正方格子の多くの部分がCsで占有さ

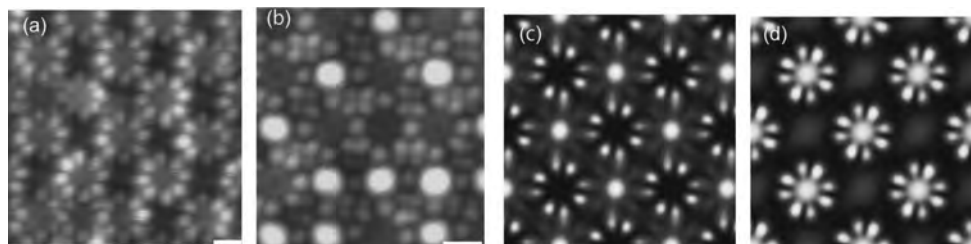


図1 (a) ダブルデッカー型単分子磁石TbPc<sub>2</sub>分子がAu(111)表面上で作る正方格子。(b)TbPc<sub>2</sub>膜上にCs原子を蒸着したSTM像 (c),(d) DFT計算で得られたSTMシミュレーション像。

れている。このCs原子に2V程度のパルス電圧を印加することで、電界が原因と考えられる、Cs原子の移動が生じる。このことを利用して、TohokuUniversityのTとUをCs原子で表現したものが図2(b)(c)である。

このようにCs原子位置を任意に制御できることを確認した。その後にCs原子の有無によって、スピンの状態が制御できることを計測した。それを図3に示す。矢印で表すCs原子を原子操作手法で取り去る作業をしたが、図3の上下のパネルはその前後に相当する。また図3の右パネルに示したのは、Csが吸着した分子で計測したフェルミ付近のトンネル分光スペクトルである。分子のスピンの存在する場合、フェルミ付近に近藤共鳴に由来するシャープなピークが出現することはすでに確認されている。Csの有（無）によって、近藤ピークがそれぞれ消失（出現）することが分かる。このことはCsから分子への電荷移動が局所的であり、その移動のためにTbPc2の対電子由来のスピンの消失したとして理解できた。

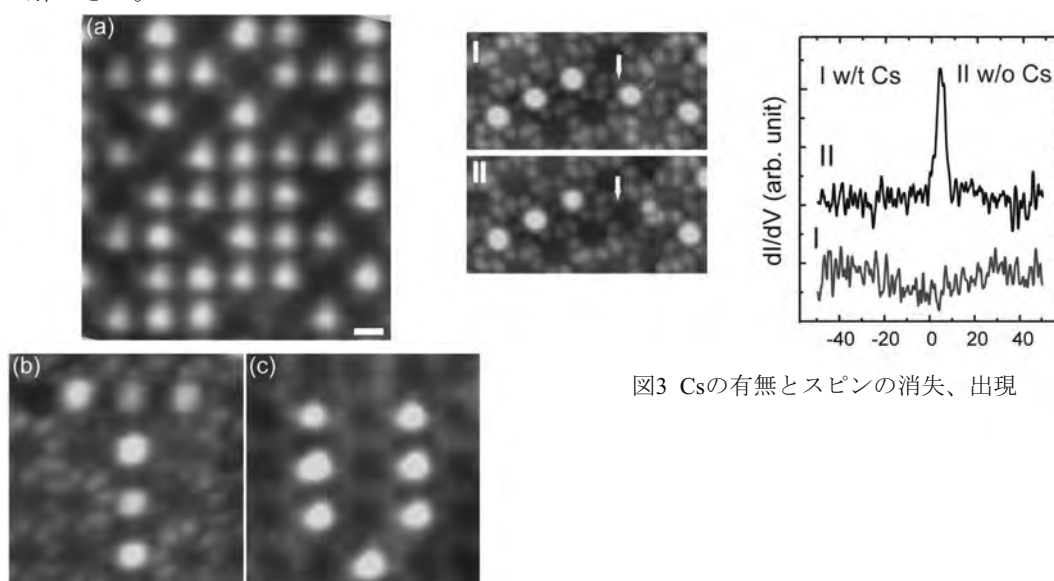


図3 Csの有無とスピンの消失、出現

図2 (a)Cs/TbPc<sub>2</sub>のSTM像。Csの被覆率が図1の場合より高い。(b)(c)原子操作技術によって得られた‘T’‘U’の文字。

## 【研究活動報告】高分子ハイブリッドナノ材料研究分野 (2011.1~2011.12)

教授: 宮下 徳治

准教授: 三ツ石 方也, 渡辺 明

助教: 松井 淳

大学院生: 及川 尚夫, Asuman Celik, Ali Demirci, Huie Zue,

池沼 達也, 工藤 倫子, 藤井 亮介,

小川 貴裕, 森田 晋平,

井門 文香, 菊地 里枝, Yu Gao, 園部 和輝, 早坂 裕太

学部学生: 野津 真有美, 内山 駿, 改田 茂, Tao Chen

本研究分野では、高分子・生体分子・ナノ粒子・ナノ結晶などの多様なナノ物質を機能分担に従い自在集積・組織化(アセンブル型またはボトムアップ型)し、合目的的にハイブリッド融合した新規な高分子ハイブリッドナノ材料の開発を目指している。おもにラングミュアプロジェクト (LB)法により作製される高分子ナノシートを基盤物質として用い、種々のナノ物質を階層的に組織化してデバイス化するナノ領域における基盤技術、および「ボトムアップ型ナノテクノロジー」の発展を目指した新素材の研究開発を行っている。2011年の研究活動としては、以下のように概括される。

### 1. ダブルデッカー型シルセスキオキサンを用いた無加湿形プロトン伝導性ハイブリッド膜の構築

ダブルデッカー型シルセスキオキサンとジエチレングリコール(DEG)を用いて、直接ヒドロシリル化反応を行うことで、両親媒性を付与し、さらにジエチレングリコール末端の水酸基を利用することでリン酸基を導入した。NMR、FT-IR、およびMALDI-TOFMSの解析から、リン酸基が二つのDEGを架橋するように結合し、クラウンエーテル状構造を取っていることがわかった。さらにこのクラウンエーテル状構造により耐加水分解性が向上することがわかった。合成したハイブリッド材料をキャストし、そのプロトン伝導度を測定したところ85 °C、95% RHで0.12 S/cmとナフィオンと同定の値を示し、さらに無加湿下においても170 °Cで $3.6 \times 10^{-4}$  S/cmのプロトン伝導度を示した。これよりハイブリッド材料が無加湿形プロトン伝導膜へと応用できることが考えられる。

### 2. Synthesis of Crosslinked Siloxane-Based Polymer Materials

Cross-linked siloxane-based materials have shown various interesting properties such as elasticity, optical transparency, thermal stability, mechanical and chemical robustness, and surface chemistry. To synthesize siloxane-based hybrid polymer, Pt-catalyzed hydrosilylation polymerization was performed using multifunctional tetramethylcyclsiloxane (TMCS) and divinyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS) (repeated unit ( $n = 0, 5$ )). Considering the molar ratio of TMCS and PDMSs, the concentration of Pt-catalyst, and the reaction time, the PDMS-TMCS polymer, which was soluble in organic solvent, was successfully obtained. In the case of  $n = 0$  for PDMS, the averaged-weight molecular weight was determined to be  $\sim 6.6 \times 10^3$ , though the GPC curve showed a broad band. The polymer was initially viscous on the solid substrate. however, the curing process resulted in the polymer to take monolithic film formation because of the effective crosslinking reaction between PDMS-TMCS polymer chains, which was confirmed by FT-IR spectra. The resulting film had good chemical resistance as well as distinctive freestanding-film-formation ability leading to the ease of film handling. It was found that the film had high optical transparency at wide range of visible light wavelength region as well as flexibility. The details of the reaction mechanism as well as the thermal stability and mechanical strength of the film are under investigation.

### 3. Preparation of Highly Oriented Poly(vinylidene fluoride) Langmuir-Blodgett Films Assisted by Polymer Nanosheets

Semi-crystalline poly(vinylidene fluoride)(PVDF) has at least four crystal conformations, out of which, all-trans polar  $\beta$  phase with the largest spontaneous polarization is responsible for the ferroelectrics of PVDF,



which indicates that it is crucial to enhance the content of  $\beta$ -phase crystals as much as possible, but suppress  $\alpha$  phase for a better ferroelectricity. In the previous work, we reported that non-amphiphilic polymer can be incorporated into polymer nanosheets by mixing with poly(N-dodecylacryamide)(pDDA) on the water surface. The mixed monolayer is stabilized by a help of the excellent properties of the two-dimensional hydrogen bonding network formed between amide groups in pDDA. In this work, we accomplish the preparation of Langmuir-Blodgett (LB) mixed nanofilms of PVDF by the vertically dipping method, with precisely controllable film thickness from several nanometers to hundreds of nanometers, assisted by amphiphilic pDDA. The two polymers can form mixed monolayer or quasi-monolayer at the air/water interface with the increasing mixing ratio from 1:4 to 50:1 (PVDF:pDDA/ v:v) at 20 °C, which can be uniformly transferred onto various substrates. By the Fourier transform infrared (FT-IR), the resulted self-orienting mixed nanosheets without any post-processing, were demonstrated with dominant  $\beta$ -phase PVDF crystals and negligible  $\alpha$  phase. In addition, the peak at 21.0° is attributed to the 200/110 plane of the  $\beta$  phase, while no peak is found at 18.4° and 20.1°, which are usually associated with the  $\alpha$ -phase crystal in the X-ray diffraction pattern. Such self-orienting behavior is believed to make the obtained PVDF LB nanofilms be promising materials for high-performance dielectrics.

#### 4. ダブルデッカー型シルセスキオキサンを用いたハイブリッドアモルファス分子材料の創製

ダブルデッカー型シルセスキオキサン(DDSQ)は規則的なナノ構造を有する有機-無機ハイブリッド化合物であり、耐熱性・透明性・耐光性に優れている。また、DDSQに機能分子を導入することで分子の結晶性が低下し室温でアモルファス状態を示ため、ハイブリッド型のアモルファス分子材料のコアマテリアルとしての利用が期待される。本研究では、ピレン(Py)、カルバゾール(Cz)、フェロセン(Fc)といった機能分子をDDSQに導入し、特性評価を行った。DDSQ-2HとDDSQ-4Hを用いた異なる数の機能分子を導入したDDSQの発光特性および電気化学特性より、DDSQ-4Hを用いた場合同一分子内で機能分子が非常に近接して存在し、相互作用していることがわかった。また、複数の機能分子を逐次的にDDSQと反応させることで同一分子内に複数の機能分子の導入にも成功した。いずれの化合物もスピコート法で均一なアモルファス薄膜の作製が可能であり、アモルファス分子材料のコアとしてのDDSQの特性が示された。

#### 5. 高分子ハイブリッド集積体のナノ周期構造制御による発光特性

銀格子基板上に発光体としてCdSeナノ粒子を導入した高分子ナノシート集積体を作製し、その発光特性について検討した。入射角を調整してS偏光の励起光を入射し、特定の測定角で発光を測定することで、著しい発光増強とスペクトル狭帯化が観測された。発光増強、スペクトル狭帯化が観測される要因を発光測定条件や発光の偏光や寿命測定などから考察した。その結果、発光増強の要因は、入射光が格子結合を介して導波することでCdSeナノ粒子の励起が効率的になることと、高分子ナノシート中で生じたCdSeナノ粒子の発光が、導波し共振することでPurcell効果によりフォトン放出が促進されるためと考えた。また発光スペクトルの狭帯化は導波モードが波長により異なるため、測定方向には特定波長の発光のみが増強されて放出されるためと考えた。さらに、これらの発光特性は励起光強度には依存することなく、これまで困難と言われていた低エネルギー連続光での励起によるCdSeナノ粒子の発光制御を緑色から赤色まで実現できた。これらの結果は、光の波長サイズの格子構造と膜厚を半波長サイズに制御した高分子ナノシートの組み合わせによる効果と言える作製した集積体では、格子結合を介した導波モードとFabry-Perot型の微小共振器の両方の特性を示し、これにより非常に単純な構造の集積体であるにも関わらず、効率的な発光制御が実現できた。このような効果はCdSeナノ粒子の発光制御に限らず、さまざまな光制御技術への応用が期待できる。

#### 6. 金ナノ粒子/TiO<sub>2</sub>ナノ粒子集積体の作製

Langmuir-Blodgett(LB)法を用いて、水溶液中で静電相互作用により金属ナノ粒子を吸着する機能団を導入した高分子ナノシートをITO基板上に累積し、浸漬法によりナノ粒子を吸着させることで、基板上にナノスケールでボトムアップ的に階層化された金ナノ粒子/酸化チタンナノ粒子集積体を作製した。この集積体に単色光を当て、光電流を測定したところ、表面局在プラズモンの吸収波長である560 nmの光を当てたときは金ナノ粒

子からチタニアナノ粒子へ電子移動が起こり、カソード方向に電流が流れた。また、340 nmの光を照射したときはアノード方向に電流が流れた。これにより、厚さわずか数十nmの超薄膜での自在制御可能な光電変換応答を実現した。今後の課題としては変換効率の向上があげられる。

## 7. レドックス性ハイブリッドヘテロ集積体によるマルチカラーエレクトロクロミズム

Langmuir-Blodgett(LB)法を用いて、機能団としてルテニウム錯体(Ru)を導入した高分子ナノシートと、アミノ基を有する高分子ナノシートを順に積層し、そこにプルシアンブルーナノ粒子(PBNPs)を吸着させることで、ITO基板上にRu層/PB層となるようにレドックス活性を有するハイブリッドヘテロ集積体を作製した。このハイブリッドヘテロ集積体のエレクトロクロミック特性を検討したところ、RuとPBの酸化還元電位の違いにより、PB部位において酸化状態を保持することができることが分かった。また、一部のPBは電極と直接電子授受をすることで酸化状態が保持されない。これによって同一電位において、同一デバイス内でPBが異なる酸化状態をとることとなり、複数色の同時発色によるマルチカラーエレクトロクロミズムを示した。また、保持された酸化状態はRuの光活性を利用したRuからPBへの光誘起電子移動によって還元される。従ってこのヘテロ集積体は、デバイス構造によりポテンシャル勾配を制御することで、PB部位における複数色の同時発色によるマルチカラーエレクトロクロミズムを示すことが示唆された。

## 8. フッ素高分子ナノシートによる自己支持性薄膜の作製とフォトパターニング

近年、機能性自己支持性薄膜の研究が盛んに行われている。本研究では、側鎖にフッ化炭素鎖を持つアクリルアミド系両親媒性高分子材料を合成し、アクリルアミド系高分子主鎖間の水素結相互作用を利用して、フッ素系高分子ナノシートによる自己支持性薄膜の作製を試みた。犠牲層を利用した自己支持性薄膜作製法により、フッ素系高分子ナノシートの自己支持性薄膜の取り出しに成功したが、時間とともに、液面で薄膜の断片化が起こり、フッ化炭素鎖間の相互作用が弱いことが示唆され、さらなる膜強度の向上が今後の課題である。また、室温大気中での紫外光照射により、フッ素系高分子ナノシートの微細描画を行った。フォトマスクをととした紫外光照射によりフッ素系高分子ナノシートがエッチングされ、微細パターンの作製に成功した。

## 9. 機能性SiO<sub>2</sub>超薄膜の作製

シルセスキオキサンを有する高分子p(DDA/SQ)をLB法により基板上に転写して高分子ナノシートを作製し、紫外光を照射することによって光酸化SiO<sub>2</sub>超薄膜が得られることを見いだしている。SQ導入率22 mol%のp(DDA/SQ)を用い、1層累積した高分子ナノシートに紫外光を照射することで、厚さ0.4 nmの光酸化SiO<sub>2</sub>超薄膜の形成を確認した。これにより累積層数を変化させることにより、ナノメートルオーダーで厚さを高度に制御できることが示唆された。一方、多層累積後の高分子ナノシートに対しフォトマスクを介して紫外光を照射し、その後有機溶媒にて現像を行うことにより光酸化SiO<sub>2</sub>超薄膜のパターン化に成功した。これにより親疎水性のパターンを有する表面の作製が行え、蛍光材料の水溶液を塗布することにより親水部である光酸化SiO<sub>2</sub>超薄膜形成部への選択的吸着が達成できた。

## 10. プロトン伝導部位を有する高分子ナノシートの作製

2-arylamide-2-methylpropanesulfonate(AMPS)をプロトン伝導部位として有するpoly (N-dodecylacrylamide-co-2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid sodium salt) (p(DDA/AMPS))をラジカル共重合により合成した。AMPS導入率38 mol%のp(DDA/AMPS)ナノシートをLangmuir-Blodgett法により作製したところ規則的な層構造を有していることをX線回折により確認した。インピーダンスアナライザーを用いて膜厚方向、膜面内方向のプロトン伝導度を測定したところ、それぞれ、 $10^{-3}\text{Scm}^{-1}$ 、 $10^{-8}\text{Scm}^{-1}$ と求められ、p(DDA/AMPS)ナノシートが、伝導方向によって $10^5$ ほど異なる異方性プロトン伝導膜として機能することが明らかとなった。

### 11. ドーパミンを含む高分子ナノシートの作製およびその接着・吸着特性の検討

ムラサキイガイの接着タンパク質中に含まれるドーパミンが水系において強い接着力を示すことや、可逆的な接着力を示すといった利点に着目し、ドーパミンを含む高分子ナノシートを作製し、その接着・吸着特性を検討することを目的とした。ドーパミン導入率が9%のp(DDA/DMA9)ナノシートを2層累積した基板をpH3のシリカナノ粒子(SiO<sub>2</sub> NPs)水溶液中に浸漬し、SEM像を観察したところ、SiO<sub>2</sub> NPsがp(DDA/DMA)ナノシート表面に均一に吸着されていることがわかった。また、pDDAナノシートのみをSiO<sub>2</sub> NPs水溶液に浸漬したところSiO<sub>2</sub> NPsはほとんど吸着されなかった。この結果よりドーパミンの存在によりSiO<sub>2</sub> NPsが吸着していることが分かった。SiO<sub>2</sub> NPs水溶液のpHを2~10まで調整し、それぞれのpHでのSiO<sub>2</sub> NPs吸着後の水滴の接触角の測定を行った。pH6付近で濡れ性が大きく変化することが分かった。水の濡れ性はナノ粒子の吸着増大とともに向上するので、pH6以下においてDMAとSiO<sub>2</sub> NPs間の水素結合相互作用が吸着に関与していることが示唆された。

### 12. 交流電場を用いた大面積カーボンナノチューブ異方伝導膜の構築

カーボンナノチューブ(CNT)は優れた電気特性だけでなく軽量、柔軟という特性を持つためシリコンデバイスでは作製困難な新規のフレキシブル半導体デバイスへの応用が期待されている。デバイス応用には、CNTを常温・常圧下にて基板上に精密に配置・配向制御し、精密に構造制御された薄膜・集積体を作製するための手法が要求される。本研究では交流電場を用いたCNTの配向とボトムアップ的な基板の引き揚げにより生じるメニスカスを同時に制御することでCNTの配向薄膜を作製した。この薄膜はフレキシブル基板を含めた任意の誘電性基板上に構築可能であり、光学的、電氣的に異方性を示した。2枚の配向薄膜間の液晶分子は配向方向に並ぶことが示されているため、ラビングフリーなフレキシブル液晶ディスプレイへの応用が期待される。

### 13. Fiber Optic Sensors for Oxygen Detection Based on Luminescent Polymer Nanosheets

Optical oxygen sensors are mainly based on the principle of luminescence quenching. The research focuses on the development of the fiber sensor with ultrathin polymer nanosheets assisted with the Langmuir-Blodgett technique. Amphiphilic copolymer containing platinum-porphyrin was synthesized by radical polymerization. A plastic optical fiber was successfully coated with the polymer nanosheets. The PtTPP content was determined by 6 mol% by using UV spectroscopy, assuming that the mole extinction coefficient of PtTPP at 402 nm is  $3.08 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . The molecular weight of p(DDA/PtTPP) was  $M_n = 2.83 \times 10^4$  and  $M_w/M_n = 3.18$ . The fluorescence spectra of p(DDA/PtTPP) nanosheets were detected at room temperature. The luminescence intensity of the nanosheet significantly changes as a function of oxygen concentration at emission wavelength of 660 nm. The sample shows Stern-Volmer plot of 50-layer p(DDA/PtTPP) nanosheets. A linear relationship between 4% and 40% of [O<sub>2</sub>] was obtained, indicating that the p(DDA/PtTPP) is a good material for oxygen sensing. We also successfully prepared the sensing layers on the optical fibers and had measured the emission intensity of polymer nanosheets. The enhancement enables us to introduce either a phase-shift or time-dependent parameter to invent an accurate measurement method to detect the oxygen concentration in liquid.

## 【研究活動報告】 有機ハイブリッドナノ結晶材料研究分野

(2011. 1～2011. 12)

教授：及川 英俊

准教授：笠井 均

助教：小野寺 恒信

大学院生：内貴 博之，田川 典生，林 武，飯森 有紀，  
松尾 里美，幾田 良和，野口 裕未

本研究分野では、有機ナノ結晶・高分子ナノ粒子の作製手法である「再沈法」を基盤技術に、 $\pi$ -共役系高分子と金属から構成されるコア・シェル型ハイブリッドナノ結晶の作製、物性・機能評価に関する研究を主に行っている。また、デバイス応用を想定したパターン基板上でのカプセル化有機ナノ結晶や高分子ナノ粒子の配列制御も目指している。さらに、金属ナノ粒子と半導体量子ドットとのハイブリッド化による表面プラズモン・励起子相互作用の解明、カプセル化フォクロミックナノ結晶の光異性化挙動、逆オパール構造や多孔質構造を有する高分子薄膜の作製とその光物性・誘電特性評価、有機ナノ純薬に関する研究も推進している。2011年における主な研究活動は以下の通りである。

### 1. 高配向ポリジアセチレンナノファイバー薄膜の作製と非線形光学特性評価

トケミカル固相重合により得られる共役高分子ポリジアセチレン(PDA)のバルク単結晶は、高い三次非線形光学感受率  $\chi^{(3)}(\omega)$  とフェムト秒オーダーの光学応答性を示すが、デバイス用素子材料としての薄膜化に際してのトップダウン的な成形・加工性には極めて乏しく、困難である。これに対して、ボトムアップ的にPDAナノファイバー(PDA NFs)の高配向薄膜が作製可能となれば、上記のような課題の解決に道筋を付けることができる。

アニオン性界面活性剤SDSの共存下、「再沈法」を用いて非常に再現性良くPDA NFs(直径:約 50 nm、長さ:10  $\mu\text{m}$  以上)を作製した。ラマンスペクトル( $\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$ )と粉末法XRDから、PDAバルク単結晶と同じ振動単位構造、結晶構造であることを確認し、光消失スペクトルには明瞭な励起子吸収ピーク( $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 635 \text{ nm}$ )が出現した。PDA NFsの配向薄膜化のために、Tapered Cell法を改良したプロセスを採用した。特に、基板傾斜角  $\theta$  の依存性に注目した。配向度は偏光吸収スペクトルにおける励起子吸収ピークの二色比  $D = A_{\parallel} / A_{\perp}$  および配向秩序度  $S = (D-1)/(D+2)$  から評価した。

基板傾斜角を制御し、メニスカスの後退速度を最適化した結果、 $\theta = 30^\circ$  で、 $D = 21.8$ 、 $S = 0.87$ 程度の非常に稠密で且つ高配向度のPDA NFs薄膜の作製に成功した(図.1)。ここで、 $S = 0.87$ は通常の液晶材料( $S = 0.4 \sim 0.6$ 程度)を凌駕する値である。

三次非線形光学感受率  $\chi^{(3)}(\omega)$  をTHG(Maker-Fringe)法で評価した。無配向薄膜と比較して、高配向薄膜( $S = 0.87$ 、配向方向と一致するP-偏光入射)では、 $\chi^{(3)}(\omega) = \text{ca. } 6.5 \times 10^{-12} \text{ esu}$ となり、約5倍程度の増大が認められた。 $\chi^{(3)}(\omega)$  の実効的増大は、配向効果 $[\chi^{(3)}(\text{配向})/\chi^{(3)}(\text{無配向}) = \langle \cos^4\theta \rangle = 8/3]$ と集積効果の双方の寄与によ

るものと考えられる。バルク単結晶薄膜の代替材料として、高配向PDA NFs薄膜はデバイス用素子材料として、今後、期待される。

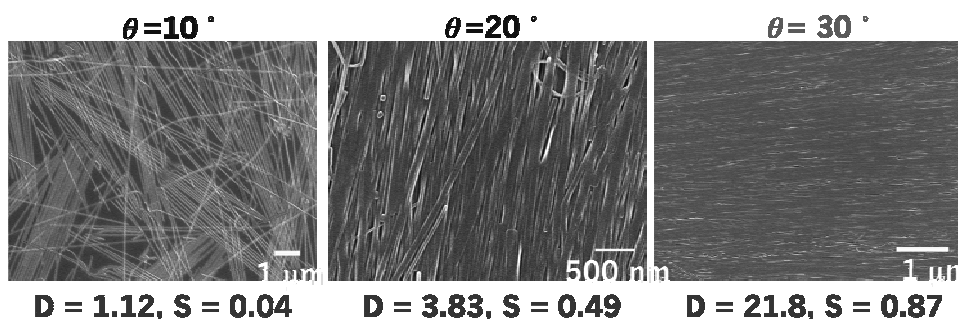


図.1 改良型Tapered Cell法を用いて作製した高配向PDA NFs薄膜のSEM像

$\theta$ : 基板傾斜角、D: 励起子吸収ピークの二色比、S: 配向秩序度

## 2. 電荷移動錯体のナノ結晶化とその光・電子物性評価

一般に電荷移動(CT)錯体は組成比や金属-配位子間および配位子間相互作用に強く依存したCT吸収、光誘起導電性、磁性などの興味深い光・電子物性を示す。

ここでは、Cu-TCNQ錯体のナノ結晶化と組成比制御を目指し、その光・電子物性を詳細に解析した。そのために、新たに「還元再沈法」を確立した。すなわち、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のメタノール溶液をTCNQと還元剤である $\text{NaBH}_4$ を溶解したメタノール溶液に滴下し、ナノ結晶化を行った。サイズ・形状を作製温度や $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ メタノール溶液の濃度で制御した(図.2)。元素分析の結果、Cu:TCNQ = 1.3:1となり、30%過剰にCuがドーブされた組成比であった。さらに、作製条件の最適化の結果、このドーブ量はサイズ・形状に影響されないように制御可能であった。

一方、粉末法XRDからはドーピング前後での格子構造に変化は認められなかったが、ラマンスペクトル( $\lambda_{\text{ex}} = 532\text{nm}$ )と非常にブロード( $\Delta H = 12.9 \text{ mT}$ )なESRスペクトル(共鳴周波数:9.66 GHz)は、TCNQ<sup>-</sup>とTCNQ<sup>2-</sup>が共存していることを示唆した。また、Cu-ドーブされたCu-TCNQナノ結晶の光消失スペクトル(図.3)には、バルク結晶では見られない強い吸収ピークが近赤外域に出現し、結晶サイズの増加とともに、結晶格子のソフト化により、長波長シフトを示した。この近赤外域吸収ピークの発現機構として、ナノ結晶内に形成されるTCNQ<sup>-</sup>から成るカラム構造上におけるTCNQ<sup>2-</sup>による電荷移動と推定された。

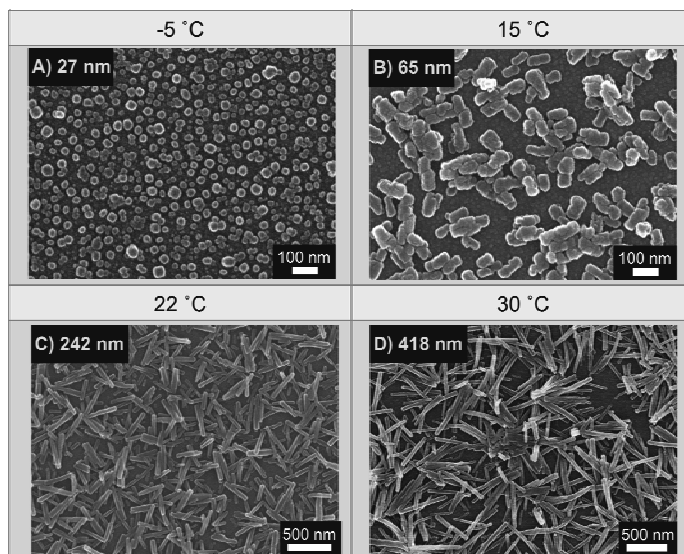


図.2 還元再沈法で作製したCu-TCNQナノ結晶のSEM像

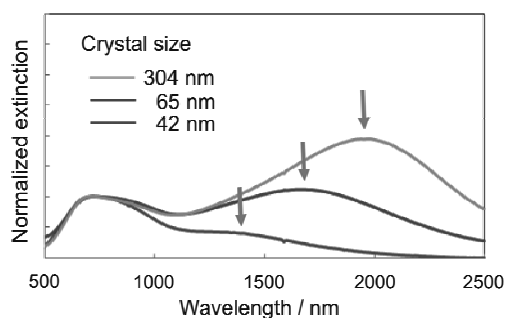


図.3 Cu-ドーブされたCu-TCNQナノ結晶の光消失スペクトル

## 3. カプセル化フォトクロミックナノ結晶の光回折効果

可逆的な光異性化反応を示すフォトクロミック物質は光メモリーや表示素子、光駆動アクチュエータなどへの応用が期待されているが、材料化に向けては分子レベルでの光機能性の他に、繰り返し耐性・耐光性も求められる。

ここでは、特に熱安定性にも優れているジアリールエテン

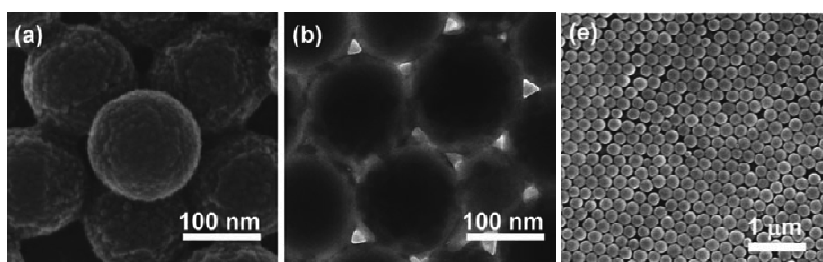


図.4 PS-カプセル化DAEナノ結晶:(a) SEM像、(b) TEM像、(c) 基板上での集積化構造

(DAE)ナノ結晶のカプセル化による集積構造化を目指した。「再沈-マイクロ波照射法」あるいは「閉環体DAEを造核剤として添加した再沈法」を用いた結果、サイズ制御されたDAEナノ結晶の作製に成功し、その結晶構造解析とともに、フォトクロミズムを確認した。さらに、ソープフリー乳化重合法によるポリスチレン(PS)カプセル化を行った(図.4 (a), (b))。基板上に形成したカプセル化DAEナノ結晶の集積化構造体(図.4 (c))の角度依存反射スペクトルは明瞭な光回折効果を示した。

## 【研究活動報告】ハイブリッド炭素ナノ材料研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授: 京谷 隆  
准 教 授: 西原洋知  
助 教: 千川康人

日本学術振興会特別研究員: 糸井弘行(2011.10.1～)

産学官連携研究員: Somlak Ittisanronnachai, 野口 多紀郎(～2011.2.28), Raul Berenguer-Betrian(2011.3.1～)

教育研究支援者: Alberto Castro Muniz(2011.6.15～)

研究所等研究生: Panvika Pannopard(～2011.8.8)

大 学 院 生: 柏原 進, 糸井弘行(～2011.9.30), 岩村振一郎, 伊藤 仁,  
Khanin Nueangnoraj, 石井孝文, 寒河江拓也, 中山 航,  
山本健太郎, 小野良貴, 粕壁隆敏, 込山 拓

学 部 学 生: 後藤圭司, 小林俊介

本研究分野では、ナノ空間を材料合成の場とし、ナノカーボンをはじめとする種々の無機ナノ材料・無機複合材料の設計と開発を行っている。ナノ空間のサイズや形をナノレベルで精密に制御することで、高度に構造制御された材料を合成し、機能性ナノカプセルや、エネルギー貯蔵材などとして利用する応用研究を進めている。2011年の研究活動は以下のように概括される。

### 1. 弾性変形するナノポーラス材料のガス吸着特性

ゼオライト鋳型炭素(Zeolite template carbon: ZTC、図1)は規則正しく配列した均一なサイズの細孔(約1.2 nm)を有するナノポーラス材料である。ZTCは他のナノポーラス材料(活性炭、ゼオライト、多孔性配位高分子)に比べて極めて柔軟であり、機械的応力により容易に弾性変形する。変形の度合いが大きいため、細孔径の変化に伴い気体分子の物理吸着量の変化が期待できる。そこで、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ の各種ガス吸着量の変化の実測を試みた。

初めに ZTC を超鋼製のジグに充填し、一軸圧縮した際の応力-歪み曲線を測定した。得られたデータを元に、ネジ式の加圧ボルトで ZTC を圧縮し、ZTC の体積圧縮歪みが 0%、20% になる圧力で固定した。それぞれの状態において ZTC の細孔径は 1.2 nm、0.96 nm と見積もられる。i) 圧縮前、ii) 圧縮中、iii) 圧縮後に応力を解放した状態の各段階にて、 $\text{CH}_4$  吸着等温線測定 (25 °C) を行った。結果を図2に示す。細孔径が 1.2 nm から 0.96 nm に減少するのに伴い  $\text{CH}_4$  の吸着量が増加していることがわかる。これは ZTC の細孔径が縮小することで  $\text{CH}_4$  と細孔との間の物理吸着ポテンシャルが深くなったためである。実際、異なる温度で等温線測定を行い吸着熱を求め、圧縮前 (17 kJ/mol) に比べて圧縮中には吸着熱が 18 kJ/mol に上昇することを確認した。ま

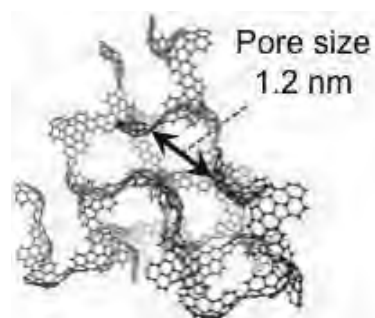


図1. ZTC の構造

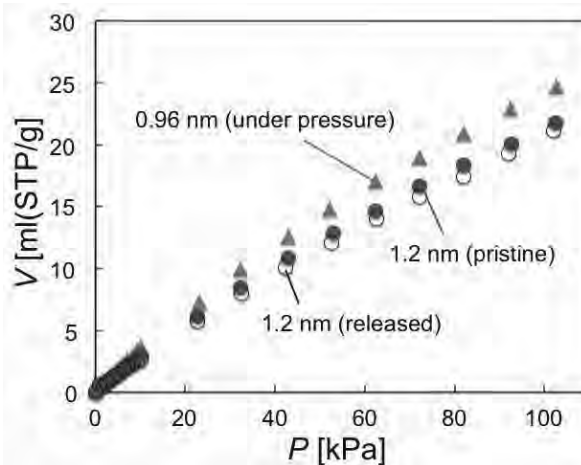


図2. ZTC の細孔径微少化に伴う  $\text{CH}_4$  吸着量の変化(25 °C)

た、圧縮前と圧力解放後の等温線が一致していることから、ZTC の細孔径は機械的な圧力に対し可逆的に変化していることが確認できた。このように、機械的応力によりナノポーラス材料を変形させ、それに伴うガス物理吸着量および吸着熱の変化を実測できた例は過去には皆無である。さらに、圧縮により細孔径をガス分子のサイズより小さくすれば、ガス分子は完全に吸着しなくなる。細孔径を「応力印加」という外部刺激に対しガス吸着量が応答する今回の原理は、センサーや分子篩等への応用が期待できる。

## 2. 化学気相蒸着 (CVD) 法を用いたメソポーラスシリカの均一炭素被覆

メソポーラスシリカは、表面を薄い炭素膜で被覆することで、高比表面積と大細孔容積を保ったまま、耐薬品性と導電性が付与された機能性材料に変えることができる。しかしながら、10 nm 以下のメソ孔に 1 nm 以下の薄い炭素を均一に被覆する方法は限られる。化学気相蒸着 (CVD) 法による炭素被覆は、炭素前駆体をあらかじめ導入する液相法と比較して容易でかつ大量に処理できることから工業的に優れているが、シリカ表面は熱分解炭素の堆積活性が低いことから、メソ孔内表面を触媒金属で修飾する活性化処理が必要であった。本研究では、金属触媒担持の代わりにトリメチルシリル (TMS) 基修飾を用いた簡便な炭素被覆法を開発した。

細孔径の異なる二種類のメソポーラスシリカ (FSM-16, SBA-15) の表面シラノール基を TMS 化し、窒素ガス中アセチレン 2vol% 流通下で 600°C、180min の条件で CVD を行った。TMS 修飾した試料の炭素堆積量は修飾前のものと比較して飛躍的に増加し (17~18 倍)、炭素堆積活性が高まっていることが確認された (図 3(a))。29Si-NMR、TPD-MS 測定より、TMS 基の熱分解挙動を調べた結果、CVD が行われる 600°C 付近で TMS 基のメチル基脱離が盛んに進んでいることが分かった。このことから、TMS 基の熱分解で生じた Si ラジカルあるいは CH<sub>3</sub> ラジカルが炭素堆積活性を高めていることが考えられる (図 3(b))。TMS 化により炭素堆積活性が高められたことで、炭素被覆量は CVD 時間によって精密に制御することができる。図 4 に CVD90min、130min 後の FSM-16 及び SBA-15 の (a) 窒素吸着測定による細孔径分布と (b) TEM 像を示す。CVD 後の細孔径は減少したが、その規則的な分布は維持されていることが分かる。細孔径分布から見積もられる FSM-16、SBA-15 の炭素膜の厚さは、それぞれ 1nm (3.9nm→2.0nm)、0.6nm (6.3nm→5.1nm) となり、CVD 法により 1nm 以下の炭素膜を均一に被覆できることが示された。

シリカ表面への TMS 化は既に工業的にも疎水化処理法として利用されており、従来の表面活性化処理と比較して極めて容易である。本手法により、あらゆるメソポーラスシリカを簡便に炭素被覆することができ、メソポーラスシリカの材料としての応用範囲を大幅に広げることが可能になる。

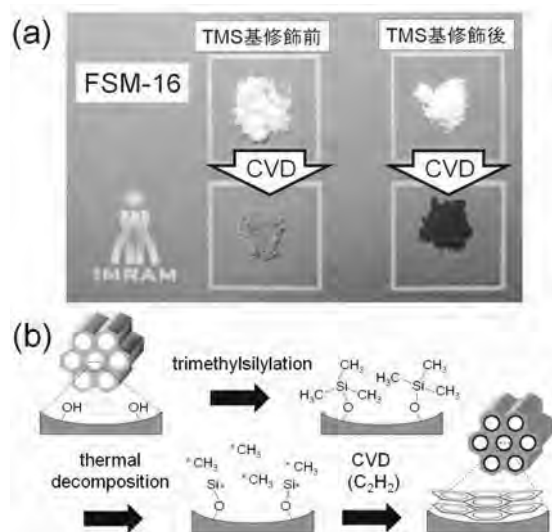


図 3. (a)TMS 基修飾の有無による CVD 後の FSM-16 の炭素堆積比較 (b)TMS 基修飾による炭素堆積活性モデル

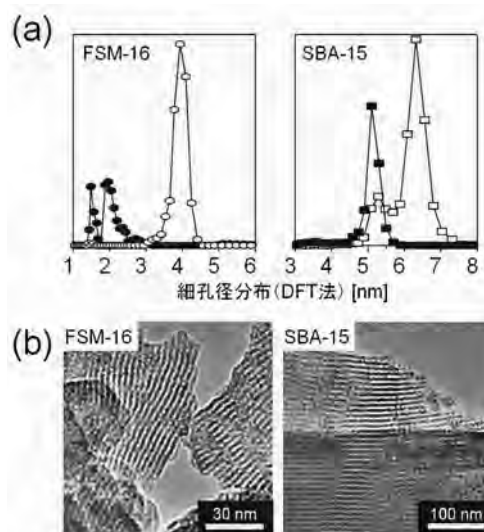


図 4. FSM-16、SBA-15 の(a)CVD 炭素被覆前後(白:被覆前、黒:被覆後)の細孔径分布、(b)被覆後の TEM 像



## 【研究活動報告】 ハイブリッド材料創製研究分野 (2011.4～2011.12)

教 授：芥川 智行

助 教：武田 貴志, 星野 哲久, 菊地 毅光

大学院生：高橋 仁徳, 吉井 祐弥, 田村 駿作

学部学生：宍戸 勇太, 小林 崇幸

本研究分野では、有機分子の設計自由度に着目した分子集合体の多重機能の構築および無機材料とのハイブリッド化を試みている。有機合成化学、錯体化学、物性化学の手法を用いて、導電性・磁性・強誘電性の観点から、分子性材料の電子スピン構造を設計し、その集合状態を制御する事で、マルチファンクショナルな分子性材料に関する研究を行っている。単結晶・柔軟性結晶・液晶・ゲル・LB膜など多様な分子集合体を研究対象とし、無機クラスターや金属ナノ粒子とのハイブリッド化を試みている。2011年度の主たる研究活動を以下にまとめる。

### 1. ソフトな超分子カチオン構造に由来する結晶多形と構造相転移

柔軟な超分子カチオン構造を設計することで、結晶多形と構造相転移が互いに連動した複雑な分子システムが実現可能である(図1)。水素結合性の柔軟な超分子カチオン構造である *trans*-cyclohexane-1,4-diammonium ( $\text{CHDA}^{2+}$ )を、 $S = 1/2$  スピンを有するジチオレン系の金属錯体である  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  アニオンとハイブリッド化した。 $(\text{CHDA}^{2+})(\text{benzo}[18]\text{crown-6})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  (**1**)の組成を有する分子性結晶は、空間群  $P2_1/c$  (結晶 **1a**)、 $P-1$  (結晶 **1b**) および  $P-1$  (結晶 **1c**) の三種類の結晶として単離できる。それぞれの結晶は、同一の組成を有するにもかかわらず、*benzo*[18]crown-6 や  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$  アニオンの分子配列様式が異なる、結晶多形の関係にある。さらに、結晶 **1c** は温度低下により、 $\sim 200$  K で結晶 **1d** へと構造相転移する。

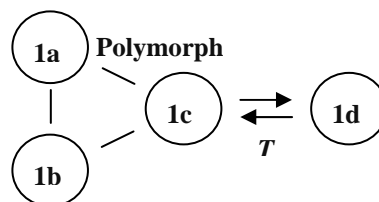


図1.  $(\text{CHDA}^{2+})(\text{benzo}[18]\text{crown-6})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  結晶における結晶多形と構造相転移の共存。一つの分子システムが、多彩な状態を取ることが可能な複雑な分子システム

図2aと図2bは、結晶 **1c** のユニットセルと超分子カチオン配列を示している。 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  ダイマーは、*ab*-面内に形成した超分子カチオン層に挟まれていた。結晶 **1c** から **1d** への $\sim 200$  Kにおける構造相転移は、ユニットセルを二倍とし、対称性の低下を反映した反射強度の増加を出現させる(図2c)。また、結晶中の  $\text{CHDA}^{2+}$  分子の分子回転運動を計算により見積もったところ、二極小型のポテンシャルエネルギー曲線の形成が確認され、結晶 **1b** ではポテンシャルエネルギー障壁が $\sim 120 \text{ kJmol}^{-1}$ であった。これは、結晶 **1b** で見られる誘電率の周波数-温度応答の結果と一致する。

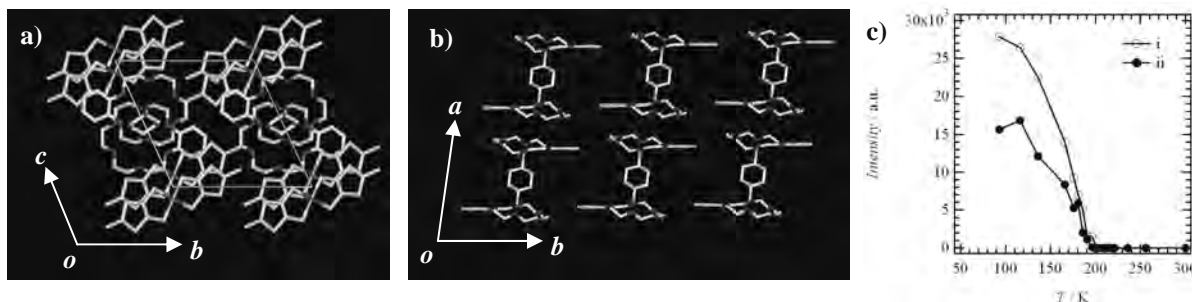


図2.  $(\text{CHDA}^{2+})(\text{benzo}[18]\text{crown-6})_2[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  結晶 (**1c**) の  $T = 300$  Kにおける結晶構造と構造相転移。a) ユニットセルの *a*-軸投影図。b) *ab*-面内における超分子カチオン配列。c)  $T = 200$  Kにおける構造相転移に伴うX線反射強度の増加。

## 2. (*o*-Aminoanilinium)-(Crown Ethers)-[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-4</sup> 結晶の分子運動と誘電応答

(HOPD<sup>+</sup>)-(crown ethers)-[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-4</sup> 結晶は、有機カチオンの構造柔軟性と還元型ケギン構造 [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-4</sup> の酸化還元特性が共存した、有機-無機ハイブリッド材料である (HOPD<sup>+</sup> = *o*-aminoanilinium)。CH<sub>3</sub>CN 溶液中のプロトン移動と電子移動反応を利用する事で、(HOPD<sup>+</sup>)<sub>4</sub>[(12)crown-4]<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-4</sup>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (1)、(HOPD<sup>+</sup>)<sub>4</sub>[(15)crown-4]<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-4</sup> (2) および (HOPD<sup>+</sup>)<sub>4</sub>[(18)crown-6]<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-4</sup>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (3) 結晶を作製した。Crown ether のサイズを変化させる事で、分子集合体構造と超分子カチオン構造の柔軟性が制御できる。

結晶 1 と 3 では、CH<sub>3</sub>CN が結晶格子のゼロ次元ポアと一次元チャネル中に存在し、前者では水素結合ネットワークの存在による、CH<sub>3</sub>CN 分子の安定化が観測された。その結果、単結晶 1 は、誘電率の周波数-温度依存性に応答を示さない。一方、結晶 2 と 3 は、顕著な誘電応答を示す。結晶 3 の誘電応答は、一次元チャネル中に存在する CH<sub>3</sub>CN 分子の、280 K 付近における脱離に起因する。一方、結晶 2 では、HOPD<sup>+</sup> に配向ディスオーダーが観測され、これが誘電率の周波数応答に関係する。

結晶 2 中の HOPD<sup>+</sup> カチオンの分子運動モードについて、ポテンシャルエネルギー曲線の計算から検討した。図4a の構造モデルを出発点とし、二つの HOPD<sup>+</sup> (I と II) を C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 軸回りに回転させる事で、系全体のエネルギーを算出した。X 線結晶構造解析で観測される安定構造は、(I-II') および (II-I') の共存状態である (図4b の中間の構造)。また、(II'-II') で示される状態は (図4b の右側の構造)、大きな立体反発から実現不可能である。励起状態である (I-I') を経る事で (図4b の左側の構造)、(I-II') から (II-I') への分子回転による相互変換が可能となる (図4c)。HOPD<sup>+</sup> カチオンの回転運動は、双極子モーメントの変化をもたらし、大きな誘電応答を出現させる。有機-無機ハイブリッド材料への分子回転運動の導入は、強誘電性に代表されるバルク物性を実現し、無機クラスターの酸化-還元と連動した多重機能性材料の構築を可能とする。

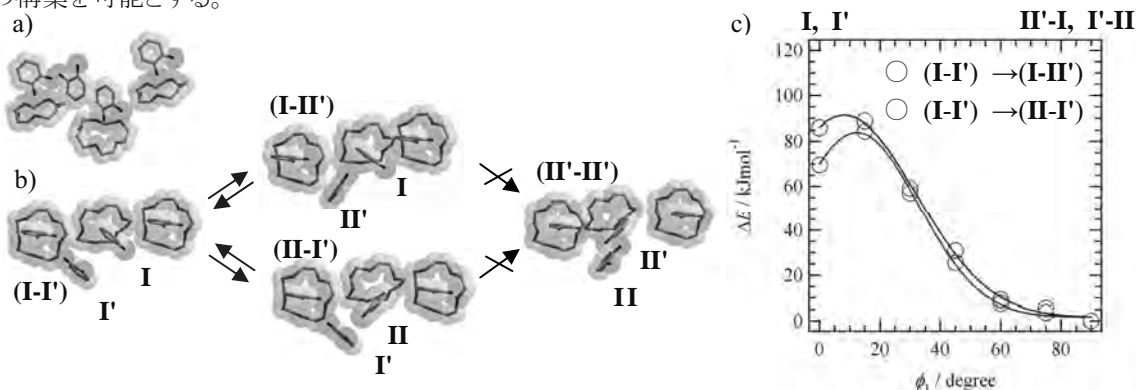


図4. 結晶2で見られるディスオーダーしたHOPD<sup>+</sup> カチオンの運動モード。a) 計算に用いた (HOPD<sup>+</sup>)<sub>4</sub> ([15]crown-5)<sub>4</sub> 構造。b) 二つのHOPD<sup>+</sup> 配向 (I と II) に関して、結晶中で可能な配向の組合せ様式。4種類のHOPD<sup>+</sup> 配向 (I-I'), (I-II'), (II-I') および (II-II') に対するポテンシャルエネルギー曲線。c) ポテンシャルエネルギー (ΔE) と回転角度 φ のプロット。赤線は (I-I') から (I-II') への配向変化、青線は (I-I') から (II-I') への配向変化を表している。

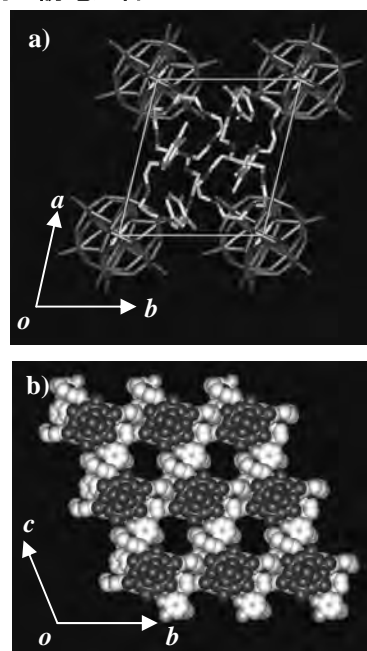


図3. 有機-無機ハイブリッド材料の結晶構造。a) (HOPD<sup>+</sup>)<sub>4</sub> ([15]crown-4)<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-4</sup> (2) のユニットセルのc-軸投影図。b) (HOPD<sup>+</sup>)<sub>4</sub> ([18]crown-6)<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-4</sup>·(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> (3) のユニットセルのa-軸投影図。

**【研究活動報告】 光機能材料化学研究分野** (2011. 1~2011. 12)

教 授：中川 勝

准 教 授：杉原 興浩

助 教：久保 祥一

研 究 員：Tan Freddy Susanto, 尹哲民

技術補佐員：月館義隆, 澤田佐知子, 玉尾有加

大 学 院 生：小林敬, 永瀬康一, 工藤進平, 遠藤彩子, 金子周,  
富岡辰弥, 田口怜

学 部 学 生：伊東駿也, 上原卓也

本研究分野では、有機高分子と金属・無機物質の界面に関して、材料化学の視点から分子レベルで精密に制御し、新たな高分子光機能材料の創出や光による微細加工法の研究を行い、シングルのナノからマイクロ領域の電子・光デバイスの創製を目指している。特に、微細加工法としては、パターンサイズとパターンニング面積を広い範囲で両立でき、また、量産微細加工における次世代基盤技術として注目している、ナノインプリント技術を主軸に研究を展開し、先進ナノインプリント材料（離型促進分子層、密着分子層、量産用フォトリソグレイム、電解めっきレジスト）の開発や、ナノインプリントリソグラフィデバイスの応用研究を進めている。2011年の研究活動としては、以下のように概括される。

**1. 力学的な離型エネルギー測定に基づく光ナノインプリント用光硬化性組成物の開発**

紫外線透過性シリカモールドの微細パターンに光硬化性組成物を充填して紫外線照射により樹脂パターンを基板上に形成する接触造形方式の光ナノインプリントでは、モールド寿命の延命が工業的な量産化に向けた一つの重要課題となっている。硬化樹脂をモールドから繰り返しはく離する際に生じる離型エネルギーを小さく安定化させることがモールドの力学的な破壊の抑制につながると考えられている。樹脂はく離時に生じる垂直応力成分とせん断応力成分のはく離エネルギーを測定する力学評価システムを当研究分野では独自に構築し、最適化を既に行った離型剤FAS13(tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilane)が気相化学表面修飾法で形成する離型分子層で修飾されたシリカ表面に対してラジカル重合型アクリレート系光硬化性組成物を用いて、本年度は以下の新たな知見を得た。①tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctan-1-olを少量添加するとはく離エネルギーの垂直応力成分が減少するのに対し1-octanolでは変化が見られないことから、フルオロアルキル含有アルコールが離型促進効果を示すことが明らかとなった。②凝縮性ガスペンタフルオロプロパン(PFP)下においても離型促進効果を示すフルオロアルキル化合物が存在することがわかった。③PFP雰囲気下での添加剤なしの光硬化性組成物のはく離エネルギーが大気下での添加剤ありの光硬化性組成物のはく離エネルギーと同等であることから、PFP分子自体が樹脂表面に吸着・吸収されて離型促進効果を示すことがわかった。④フルオロアルキル含有アルコールを添加することによりせん断はく離エネルギーが低下することが明らかとなった。

本研究実施中にアクリレート系光硬化性組成物がPFPガスを吸収することがわかり、組成物に含まれるアクリレート主剤の化学構造とPFPガスの吸収量の関係を検討した。PFPガスを吸収しやすいアクリレート化合物は特定範囲の溶解度パラメータ(sp値)を示す物質であることを明らかにした。バブル欠

陥を抑制するPFP雰囲気下での硬化樹脂パターンの成型において、PFPガスを吸収しやすい樹脂は、パターン高さを減少させ、さらに成形樹脂表面の粗さを増大させることを明らかにし、PFPガスを吸収しにくいアクリレート主剤を用いる必要があるといった新たな光硬化性組成物の設計指針を得た。

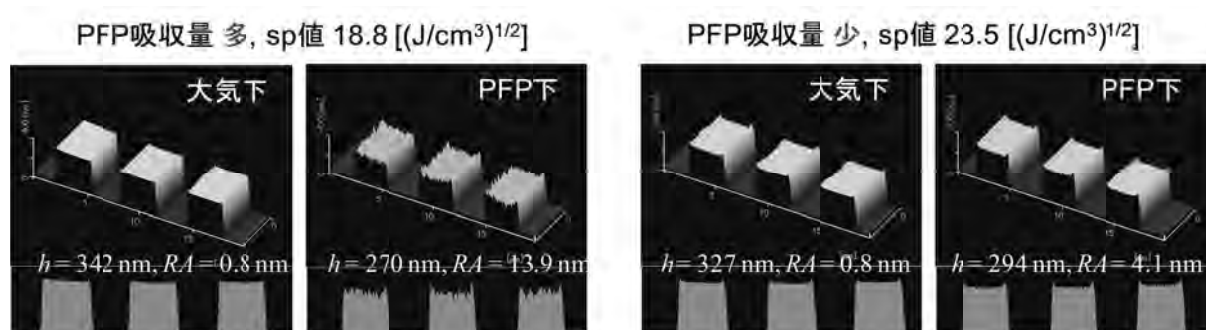


図1 異なる溶解度パラメータ(sp値)を示すアクリレート化合物からなる光硬化性組成物を大気下とPFP下で光ナノインプリント成型した硬化樹脂パターンの原子間力顕微鏡像。

## 2. レプリカモールドの作製に適した光硬化性有機無機複合組成物の開発

電子線リソグラフィで作製する原版モールドの寿命を延命する別の手段として、複製モールドを作製して用いる方法もある。光ナノインプリントの原版シリカモールドから、複製シリカモールドや複製樹脂モールドを作製することがすでに提案されている。無機材料のシリカでは成形プロセス中の微粒子等の異物混入で微細パターンが破損しやすいこと、有機材料の樹脂では繰り返し離型への利用に制限があり、一度使用に限られていた。当研究分野では、有機材料の力学特性の改善、フルオロアルキル含有離型剤からの離型層の形成性の改善を図るために、有機-無機複合材料モールドを提案した。メタクリロイル基で表面修飾された平均コア粒子径16nmのシリカナノ粒子がジアクリレート樹脂に60wt%まで分散することがわかり、光硬化性有機無機組成物を得ることができた。シリカ含有量の増加により押し込み弾性率を向上させることができ、シリカ粒子表面がフルオロアルキル基含有シランカップリング剤の離型層を形成する際の反応サイトとして機能することがわかった。光ナノインプリントで光硬化性有機無機複合組成物を成型でき、離型剤処理を行った複合材料からなる複製モールドを用いて、ラジカル重合型光硬化性樹脂の光ナノインプリント成型や熱可塑性樹脂ポリスチレンの熱ナノインプリント成型を50回まで繰り返し行えることを確認した。

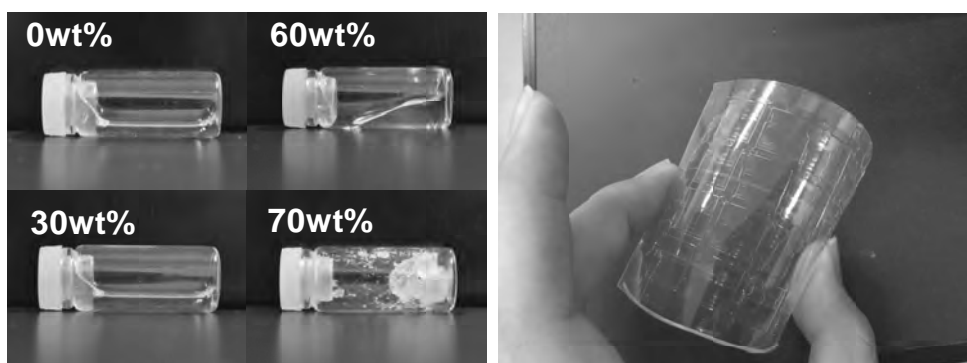


図2 (左) シリカナノ粒子分散アクリレートの写真。

(右) フレキシブル基板上に作製した有機無機複合材料からなる複製モールドの写真。

## 【研究活動報告】 自己組織化高分子材料研究分野 (2011. 1～2011. 12)

教 授 : 下村 政嗣

准 教 授 : 藪 浩

助 教 : 平井 悠司

大 学 院 生 : 岩間 張良, 齊藤 祐太, 佐藤 駿介, 佐藤 円香,  
高橋 章仁, 神野 達哉, 原田 智子, 伊藤 辰則

学 部 学 生 : 金原 雅晃, 松永 光由

本研究分野では、自己組織化ソフトマテリアルの作製と機能について研究活動を行っている。2011 年の研究活動としては、以下のように概括される。

### 1. 自己組織化ハニカムフィルムとそのバイオミメティクス応用に関する研究

ポリマー溶液を高湿度下で塗布・製膜する課程で、空気中から結露した水滴を鋳型としてハニカム状に空孔を有する多孔質膜(ハニカムフィルム)が得られる事を見いだしている。またハニカムフィルムの上面を粘着テープで剥がすことで、ピラー構造化膜が作製されることを報告している。本研究ではピラー構造化膜をシリコン基板のドライエッチング(RIE)マスクとして用いたシリコン微細構造の作製と、フォトマスクを用いた紫外オゾン処理による超撥水性・超親水性表面のパターニングとそのバイオミメティック材料としての応用を試みた<sup>[1]</sup>。図1に作製したハニカムフィルム(a)、シリコン基板上に作製したハニカムマスク(b)、RIE によって作製した超撥水シリコン微細構造(c)、紫外オゾン処理による超親水性シリコン微細構造(d)の走査型電子顕微鏡像を示す。本手法で利用した RIE はフッ素系のガスを利用しており、シリコン基板の加工直後は表面にフッ素系高分子が付着しているため、超撥水性を示す。このフッ素系高分子を紫外オゾン処理によって除去することで超親水性を発現する。このことを利用し、フォトマスクを利用して紫外オゾン処理を行うことで、超撥水性を示す基板表面に部分的に超親水性の領域を形成させることができた。

図1(e)にドット状に超親水領域をパターン化したシリコン表面に、微細な水滴を吹き付けた時の連続写真を示す。その結果、ナミブ砂漠に生息するゴミムシダマシと同様、超親水領域で水滴を捕集し、ある程度大きくなると流れ落ちるという現象を繰り返し行うことが明らかとなった。従って、濡れ性をパターン化した基板は水滴の捕集用基板としての応用が考えられ、特にクーラー等の除湿器部分において、その水滴捕集能力と濡れている面積が少ないことによる優れた速乾性を利用した、実用的な応用も期待される。

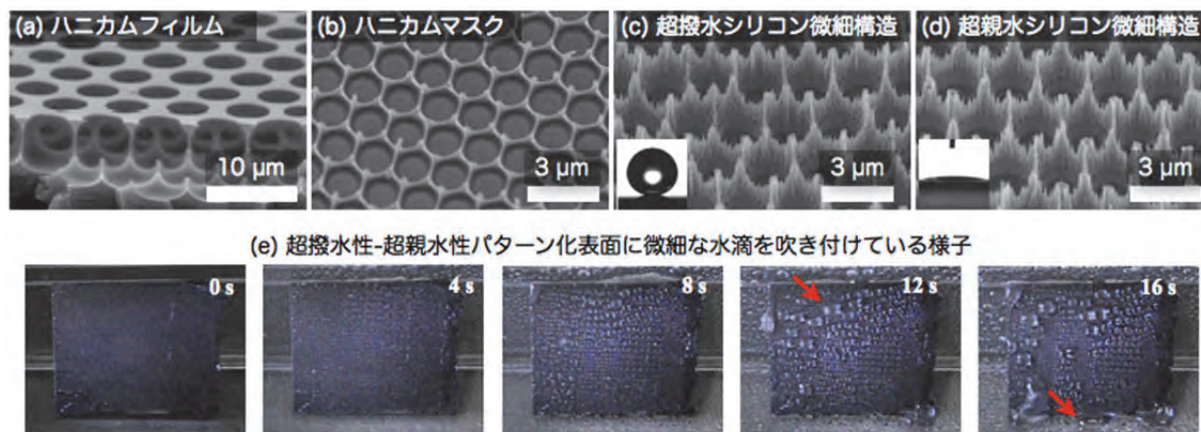


図1、作製した微細構造の走査型顕微鏡像と、作製した基板を利用した水滴捕集の写真



## 2. 金属ナノ粒子-ポリマーコンポジット微粒子集積体の作製

高度に配列した金属ナノ粒子集積体は紫外-可視領域における高感度なアンテナや特異な電場増強効果、さらには屈折率の自在制御などへの応用が期待されている。このような応用のためには、金属ナノ粒子を 3 次元的に自在に配列する微細加工技術が要求される。しかしながら、従来のトップダウン手法では 3 次元的に数 nm～数十 nm の微細加工を行う事は難しい。そこで本研究では、金属ナノ粒子の配列を 3 次元的に規制された空間に閉じ込められたブロック共重合体のマイクロ相分離構造を利用したボトムアップ的手法により実現する事を試みた。具体的には、サブミクロンサイズのコロイド結晶を鋳型として形成される逆オパール中にブロック共重合体とポリマー被覆した金ナノ粒子の分散液を導入し、乾燥させた後アニーリング処理を行う事により、逆オパールの空孔内界面に沿ったマイクロ相分離構造を形成させた。さらに相分離構造の一方の層に選択的に金ナノ粒子を導入する事により金ナノ粒子の 3 次元配列を実現した(図 2)<sup>[2]</sup>。

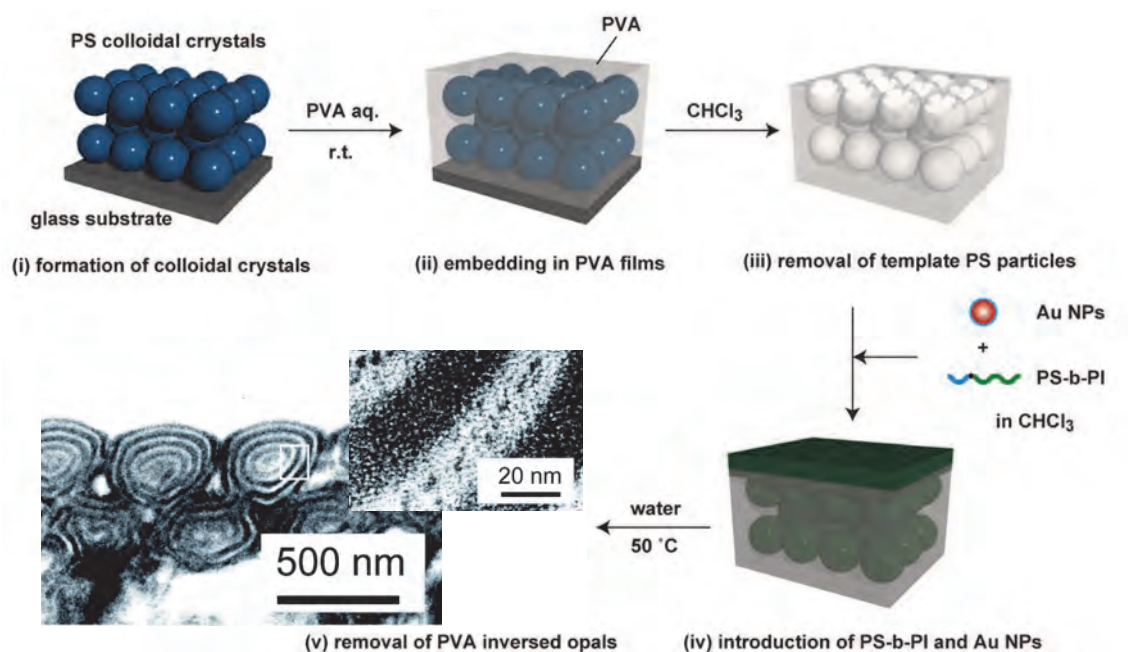


図. 2 次元的に規制された空間に封入された金ナノ粒子-ブロック共重合体複合体の作製方法と断面透過型電子顕微鏡像。

### [参考文献]

- [1] 平井悠司、藪浩、松尾保孝、居城邦治、下村政嗣、社団法人日本表面科学会、32、416-421、(2011)
- [2] H. Yabu, T. Jinno, K. Koike, T. Higuchi, M. Shimomura, Macromolecules, 44(15), 5868–5873 (2011)

## 【研究活動報告】 超臨界流体・反応研究分野 (2011.1～2011.12)

教授：横山 千昭

助 教：喬 焜，富田大輔

大学院生：小林 信久，澤山 拓洋，橋本 貴範

学部学生：岡野 多加史，佐藤 福馬

本研究分野では、GaNバルク単結晶育成法の一つであるアモノサーマル法において必要不可欠な高温・高圧条件下における高精度な熱物性データに基づき、アモノサーマル法におけるGaN結晶育成条件の最適化を目指している。また、化学工学と高圧化学を基礎として環境調和型の新規グリーンケミカルプロセスの開発に関する研究を行っている。化学プロセスにおける最も基本的な構成要素技術である溶媒に着目し、イオン液体や超臨界流体などの新規溶媒を用いたプロセスの実用化に関する研究を行っている。研究の特徴としては溶媒の熱物性を正確に知ることを出発点として革新的なプロセスの提案を目指している。2011年の研究活動としては以下のように概括される。

### 1. $\text{ZnCl}_2$ 触媒剤を用いたアモノサーマル法によるGaN結晶育成

ハロゲン化アンモニウム塩の中でも $\text{NH}_4\text{I}$ が成長速度の観点から最も有効であることがこれまでの研究で分かっている。しかし、ハロゲン化アンモニウム塩を使用した場合、オートクレーブの母材となる金属成分への腐食性が大きく、白金ライニングが必要不可欠となる。このため、酸性度の小さな触媒剤の開発も重要な課題である。 $\text{ZnCl}_2$ は中性に近い酸性度を示し、低融点の化合物であることから触媒剤としての可能性について検討した。初めに、 $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ の2成分系混合溶融塩中へのGaNの溶解度を測定したところ、十分な溶解性があることが明らかになった。また、 $\text{ZnCl}_2$ を触媒剤として結晶育成の実験を行ったところ、図1に示すような層状結晶を得ることに成功した。同条件における結晶成長速度を $\text{NH}_4\text{Cl}$ を触媒剤とした場合と比較すると、4倍近い成長速度が得られた(図2)。図3に育成したGaN結晶のXRC測定結果を示す。実線のピークは理論値を表している。 $\text{NH}_4\text{Cl}$ を触媒剤として用いた場合に比べ、 $\text{ZnCl}_2$ を触媒剤として用いた場合、理論値からのピークシフトが小さかった。ピークは不純物の混入により高角側にシフトすることから、 $\text{ZnCl}_2$ を触媒剤として用いた育成GaN結晶は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ を触媒剤として用いた場合より高品質であったことが示唆され

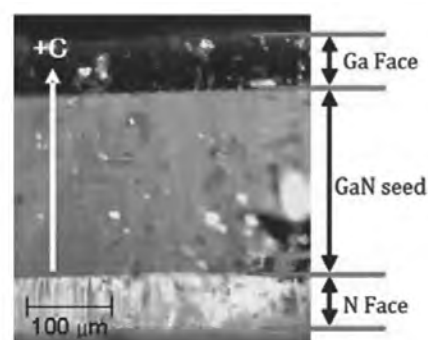


図1 育成GaN結晶のUV照射顕微鏡写真

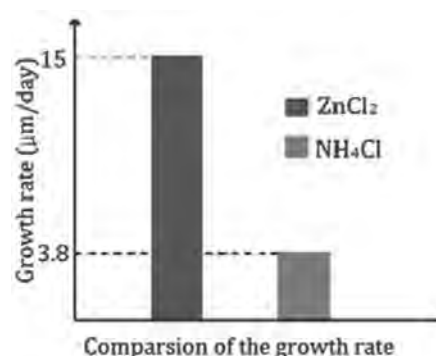


図2 結晶成長速度の比較



た。また、半値幅は $\text{NH}_4\text{Cl}$ を鉍化剤として用いた場合3189 arcsecであったのに対し、 $\text{ZnCl}_2$ を鉍化剤として用いた場合411.0 arcsecであり、1桁程度減少したことから、結晶性が向上したことが示唆された。

また、育成結晶の組成分析をしたところ、Znが一定量含有されていることが分かった。この結果は、アモノサーマル法において鉍化剤成分をドーピングできることを示している。

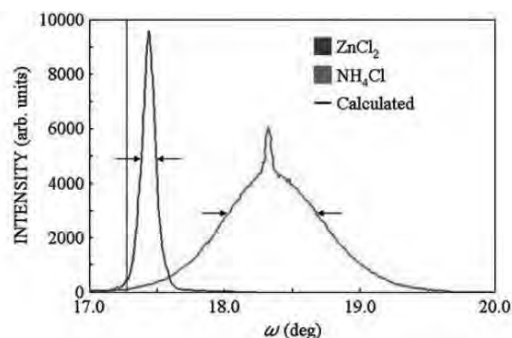


図3 育成GaN結晶のXRC測定結果

## 2. 酸性イオン液体ポリマー触媒の開発

触媒作用があるイオン液体を多孔質担体などに物理的または化学的に固定化するイオン液体固定化触媒は均一系触媒の高活性・高選択性と固体触媒の分離・再利用が容易といった両方の特長を併せ持つことから非常に注目されている。イオン液体は現状では高価であるうえ生成物との分離が難しいことから、溶媒かつ触媒として大量に使用するためには解決しなければならない問題が多い。一方で、触媒作用を示すイオン液体には活性が高く有用なものが多い。イオン液体固定化触媒は少量のイオン液体で十分な触媒作用を示すことができ、コスト面や分離回収の問題を解決できる可能性がある。そこで、酸性イオン液体を高分子化することで分離を容易にした触媒を開発する。

**酸性イオン液体ポリマーの合成:** [VSBI][Tf] 25 mmolにアセトニトリル 15 mlを溶媒として加え、窒素バブリングした。次にAIBN 0.25 mmolを加え、窒素雰囲気下において60 °Cで24 h反応させ酸性イオン液体ポリマーを合成した。

**エステル化反応:** 基質としてメタノール 0.10 molおよび酢酸 0.05 mol、触媒として酸性イオン液体ポリマー0.19 gを加え60 °Cで反応させた。所定の時間ごとにガスクロマトグラフィーにより転化率を求めた。

図4に酸性イオン液体ポリマーを触媒としたエステル化反応の転化率の経時変化を示す。

■で示すのは酸性イオン液体モノマーを触媒として用いた結果である。酸性イオン液体を高分子化しても、触媒活性を示し、90%の転化率を得た。反応速度は酸性イオン液体モノマーを触媒にした場合が上回った。これは、酸性イオン液体モノマーは基質に溶解し、均一系触媒として作用するためである。酸性イオン液体ポリマーは基質に溶解しないため、ろ過により容易に分離できることが利点である。今後、酸性イオン液体のキャラクタリゼーションやリサイクル性について検討していく予定である。

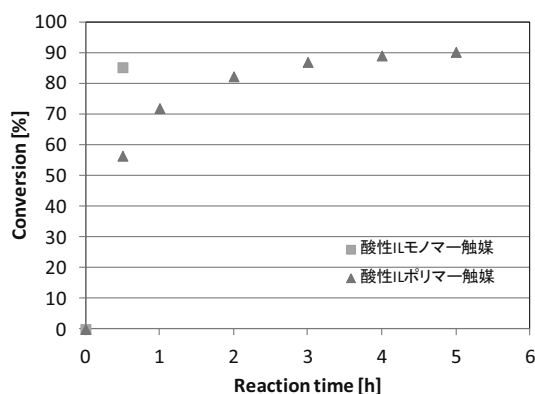


図4 エステル化反応の転化率の経時変化

[VSBI][Tf]: 3-vinyl-1-(4-sulfobutyl)imidazolium trifluoromethanesulfonate

# 【研究活動報告】 活性反応場・合成研究分野 (2011. 1~2011. 12)

教 授：山根 久典

准 教 授：山田 高広

助 教：森戸 春彦

民間等共同研究員：長谷川 智晴

大 学 院 生：安西 淳, 菅野 公貴, 高荷 直樹, 門間 健司

本研究分野では、活性金属反応場を利用した非酸化物系セラミックスや金属間化合物の合成および固相反応法による多元系新規無機化合物の探索と、それらの構造解析や特性評価について研究活動を行っている。2011 年の研究活動としては、以下のように概括される。

## 1. NaAlSi を利用した Mn - Al - Si 系化合物の低温合成と熱電特性

3 元系の金属ケイ化物  $\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$  ( $0.37 \leq x \leq 0.45$ ) は、金属原料を高温で熔融反応させた後、低温で長時間アニールすることで合成され、 $x = 0.38$  の試料について熱電特性が報告されていた。本研究では、金属間化合物 NaAlSi を用いて  $\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_2$  を低温で合成することを試み、その熱電特性を評価した。Mn, NaAlSi, Si の混合原料粉末 ( $\text{Mn}:\text{Al}:\text{Si} = 0.95:y:2.05-y$  ( $y = 0.80, 0.85, 0.90$ )) の圧粉成型体を 1173 K, 12 h で加熱することで、固溶体  $\text{Mn}(\text{Al}_x\text{Si}_{1-x})_{2+\delta}$  ( $0.37 \leq x \leq 0.40, \delta = 0.04 \sim 0.08$ ) が合成された。化学分析の結果、これらの試料に含まれる Na 量は 0.4 wt.% 以下であった。合成された固溶体の粉末を用いてパルス通電焼結法で焼結体を作製し、熱電特性(無次元性能指数,  $ZT$ )の温度依存性を調べた結果を Fig. 1 に示す。 $y = 0.85$  の組成の原料から作製された試料が、622 K で最も高い無次元性能指数  $ZT = 0.15$  を示した。この値は、原料を高温熔融させた後に長時間のアニール処理(1075 K, 150 h)を行なって合成された  $\text{Mn}(\text{Al}_{0.38}\text{Si}_{0.62})_2$  の報告値( $ZT = 0.14$ )とほぼ同じであった。

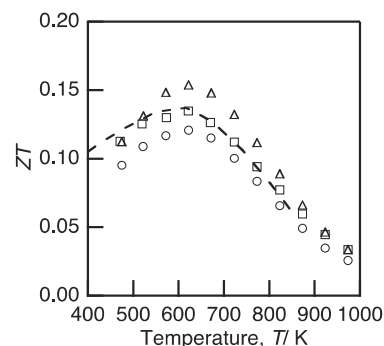


Fig. 1  $ZT$  values of the samples prepared from the compositions of  $\text{Mn}:\text{Al}:\text{Si} = 0.95:y:2.05-y$  with  $y = 0.80$  (circles),  $0.85$  (triangles),  $0.90$  (squares). The broken line shows the reported values of  $\text{Mn}(\text{Al}_{0.38}\text{Si}_{0.62})_2$ .

## 2. Na-Si 融液を利用した NbSi<sub>2</sub> 粉末の低温合成

以前の研究で  $\beta\text{-FeSi}_2$  や  $\text{MoSi}_2$  の低温合成に効果があった Na-Si 融液を利用した合成法を用いて、高温構造材料などへの応用が期待されている NbSi<sub>2</sub> の合成を試みた。一般に NbSi<sub>2</sub> の合成にはアーク溶解法などの高温プロセスが必要とされるが、本研究では、Nb 粉末を Na-Si 融液とともに 900~1100 K で 24~48 h 加熱することで、NbSi<sub>2</sub> の単相粉末試料が合成された。Fig. 2 に 1000 K で 12 h 加熱して得られた NbSi<sub>2</sub> 粉末の SEM 像を示す。NbSi<sub>2</sub> 粉末を構成する粒子は粒径 1~20  $\mu\text{m}$  の角張りのある不規則形状粒子で、加熱温度や時間、Na の添加量を変えても、その形態や大きさはほとんど変化しなかった。この NbSi<sub>2</sub> 粉末の粒径は原料に使用した Nb 粉末 ( $< 75 \mu\text{m}$ ) のそれよりも小さく、また形態も大きく異なることから、原料の Nb 粉末粒子が Na-Si 融液中の Si と反応して

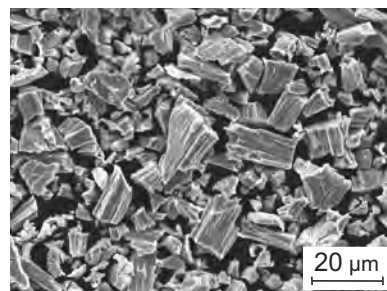


Fig. 2 SEM image of the NbSi<sub>2</sub> powder prepared by heating Nb powder with a Na-Si melt at 1100 K for 12 h.

ケイ化する過程で解砕されたものと考えられた。酢酸と蒸留水で洗浄した試料中の Na は検出限界 (0.05 wt%) 以下で、ほぼ定比組成の NbSi<sub>2</sub> が合成された。

### 3. Na 溶媒蒸発法を用いた Si 結晶の精製

太陽電池用 Si 結晶の需要拡大に伴い、高純度 Si 結晶の低コストな作製法が求められている。Na 融液に Si を溶解させた後、溶媒の Na を 800 ~ 900 °C で蒸発させると Si が再結晶化することから、その過程での Si の精製効果を調べた。高純度材料研究分野 (一色研究室) との共同研究で、精製前後における Si 結晶中の不純物濃度を分析した結果、右の Table 1 に示すように、低純度 Si 原料中に含まれる Fe をはじめとする多くの不純物の濃度が、Na を除き再結晶化後は著しく減少することが明らかになった。特に、遷移金属に対する精製効果が大きく、低純度 Si 中に最も多く含まれていた Fe の濃度は 1897 ppm から 1.25 ppm まで減少した。精製の過程で結晶中に取り込まれた Na (83.22 ppm) は、結晶を 1500 °C で再融解させることで 0.03 ppm まで低減させることができた。

Table 1 Results of GDMS analysis for Si powder and a Si grain.

Element	Raw Si powder	Refined Si grain
Al	294.52	5.90
P	41.57	3.28
Ca	54.10	1.68
Ti	94.45	0.02
Cr	150.32	1.60
Mn	307.73	0.49
Fe	1897.23	1.25

unit : ppm

### 4. 新規化合物 Mg<sub>5</sub>M O<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Nb, Ta) の合成と結晶構造および発光特性

5 価のニオブ(Nb<sup>5+</sup>)またはタンタル(Ta<sup>5+</sup>)イオンを含む酸化物には、室温で M<sup>5+</sup>-O<sup>2-</sup> 間の電荷移動遷移による母体発光を示すものが報告されている。本研究では、MgO-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Nb, Ta)系において、ホウ酸および酸化物粉末の圧粉成型体を 1370 °C で加熱することにより、新規オキシホウ酸塩の単結晶を合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、これらは、斜方晶系、空間群: *Pnma* (No. 62), 格子定数:  $a = 9.3682(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4344(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.3379(3) \text{ \AA}$  (M = Nb) および  $a = 9.3702(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.4415(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.3301(2) \text{ \AA}$  (M = Ta), Mg<sub>5</sub>MO<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Nb, Ta) で表される同型構造の化合物で、Fig. 3

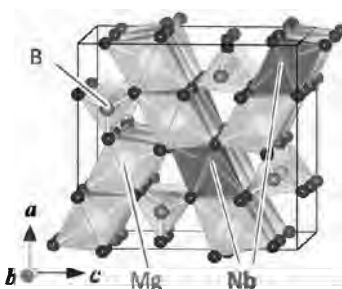


Fig. 3 Crystal structure of Mg<sub>5</sub>NbO<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

に示すようなワーウィッカイト(Mg<sub>3</sub>TiO<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 型関連の超構造を有することが示された。5 価の金属元素を含むワーウィッカイト型関連の超構造はこれまでに報告はなく、本研究で合成された二つの化合物が初めての例である。M = Nb の多結晶試料では、室温において 270 nm の励起光により約 470 nm にピークを持つブロードな青緑色発光が観測された。

### 5. ガーネット型 Ca<sub>3</sub>Sn<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub> の合成と結晶構造および発光特性

本研究分野では、昨年 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> 系で新規化合物 Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> を見出し、その結晶構造が Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (ramsayite) と同型構造であることを報告した。Ca<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> の Sn<sup>4+</sup> の一部を Ti<sup>4+</sup> で置換を試みたところ、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> の 4 成分系でガーネット構造を有する固溶体を見出した。この固溶体は 1370 °C で合成され、その組成は Ca<sub>3</sub>Sn<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub>,  $x = 0.6 \sim 1.4$  で表された。単結晶および粉末試料の X 線構造解析の結果、Sn<sup>4+</sup> と Ti<sup>4+</sup> が 6 配位サイト(16a)と 4 配位サイト(24d)のいずれにも入ることが示された。250~260 nm の紫外線励起により青白色の発光が観察された。

## 【研究活動報告】量子構造形成/基板・デバイス評価研究分野

(2011.1~2011.12)

教授：秩父 重英

助教：羽豆 耕治, 南風盛 将光(～2011.10), 石川 陽一(研究特任)

技術補佐員：田崎 亜希子(～2011.9), 後藤 直子(～2011.6),

菅野 美佐(～2011.6), 坂本 尚央子(2011.9～2011.11),

大友 友美(2011.9～), 伊藤 景子(2011.10～)

大学院生：張 成燾, 加賀谷 宗仁(～2011.3), フォウダ アリィ(～2011.3)

研究生：小山 雅史(2011.9～)

本研究分野は、附属窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センターの一角の研究室として、窒化ガリウムや酸化亜鉛をはじめとするワイドバンドギャップ窒化物・酸化物半導体のバルク単結晶成長・評価、量子ナノ構造のエピタキシャル形成と、そして科学計測研究としてフェムト秒パルス光およびフェムト秒パルス電子線を用いた時間・空間分解スペクトロスコピーによる局所ダイナミクスの理解に関する研究を行ってきている。2011年の研究活動は、以下のように概括される。

### 1. 高 AlN モル分率 AlGa<sub>1-x</sub>N 混晶薄膜の時間分解 PL および時間分解 CL 評価

AlN および高 AlN モル分率( $x$ ) Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 混晶は、深紫外線波長での発光・受光素子用材料として有望である。バンド端 (NBE) 発光の内部量子効率を決定する輻射再結合寿命 ( $\tau_R$ ) と非輻射再結合寿命 ( $\tau_{NR}$ ) は点欠陥や構造欠陥・不純物等の種類や濃度に影響されるため、それら結晶の不完全性と  $\tau_R$ 、 $\tau_{NR}$  の関係の定量的理解が学術・応用の両面から求められる。我々は、UV-C 領域で時間分解分光計測を行うため、モード同期フェムト秒チタンサファイヤレーザの 4 倍高調波や、光電子放出の直後はフェムト秒の時間幅を持つパルス光電子銃(PE-gun)を開発し、AlN の時間分解フォトルミネッセンス(TRPL)や時間分解カソードルミネッセンス(TRCL)計測を行ってきた。

H23 年度は、刃状成分を持つ貫通転位密度(TDD)が  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  程度の AlN テンプレート上に、比較的低温(1200℃前後)で有機金属気相エピタキシャル(MOVPE)法で成長した  $x$  の大きい Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 混晶薄膜の CL, TRPL, TRCL、および陽電子消滅測定を行った。結果の一部を、 $c$  面サファイヤ上に低温 Al<sub>0.63</sub>Ga<sub>0.37</sub>N バッファ層を介して 1150℃で成長した  $x < 0.6$  の Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N 混晶のデータと合わせて図 1 に示す。陽電子消滅測定における  $S$  パラメータ(負に帯電した III 族空孔欠陥の密度やサイズに依存して大きくなる)は全般的に無欠陥試料の特性  $S$  値( $S_{free}$ )か

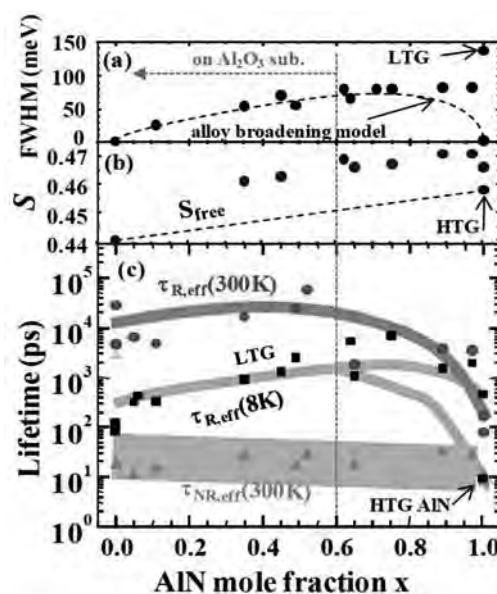


図1 AlGa<sub>1-x</sub>N 薄膜の(a)バンド端発光の半値全幅、(b) $S$  パラメータ、(c)300Kと8Kの有効 $\tau_R$ と300Kの有効 $\tau_{NR}$

ら大きく離れて増加し、同時にバンド端発光の FWHM は広くなり、バンドテイルの形成によって低温では電子と正孔が分離されて $\tau_R$  は増加する。

一方、室温の $\tau_R$  は AlN が最短であり、 $x>0.6$  の方が  $x<0.6$  のそれよりも短いこの結果は、高 AlN モル分率 AlGaIn が中温度領域以上において優れた輻射性能を持つ事を表していると考えられる。この原因として、励起子の束縛エネルギー( $E_{ex}$ )のエネルギーバンドギャップ( $E_g$ )依存性が考えられる。すなわち、化合物半導体一般に  $E_g$  と  $E_{ex}$  には正の相関関係があり、 $E_{ex}$  が大きいことは電子-正孔間のクーロン相互作用が強い事を表しているためである。励起子の束縛力は、粒子数が増えた場合には巨大な散乱力に転換されるため、発光母体としての性能の高さはそこでも出現すると期待できる。

## 2. 高純度低転位密度ハライド気相成長自立 GaN 基板の時間空間分解評価

現状で点欠陥密度が最も低いと考えられる GaN 結晶の TRPL 評価を行った。NH<sub>3</sub>-HCl-Ga 原料系にて常圧縦型 HVPE 炉で *c* 面サファイヤ上に約 1 cm 厚の GaN を 1050°C で成長した後に基板を剥がし、それを *c* 面に平行ないしは垂直にスライスすることで 325 $\mu$ m 厚の *c* 面および *m* 面 GaN 基板を得た。TDD が 10<sup>6</sup> cm<sup>-2</sup> 未満でキャリア密度も 5 $\times$ 10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup> 未満の *c* 面 GaN は、これまでの報告例の中で最も長い 116 nm という陽電子拡散長( $L_+$ )を呈し、Ga 空孔密度を反映する *S* パラメータも下限値であった。この結晶の弱励起 PL 発光寿命  $\tau_1$  は低温から温度上昇に従い 150K 程度まで増加して 1.1 ns 程度に落ち着き、その後温度依存性を失った。この結果は、バンド内の非輻射再結合中心が当該温度で殆ど活性化し終えたためであると考えられる。室温の $\tau$ と $L_+$ の相関関係は以前報告したデータの延長線上にあり、GaN における非輻射再結合中心の正体が Ga 空孔複合体欠陥であるという結論と矛盾しない。

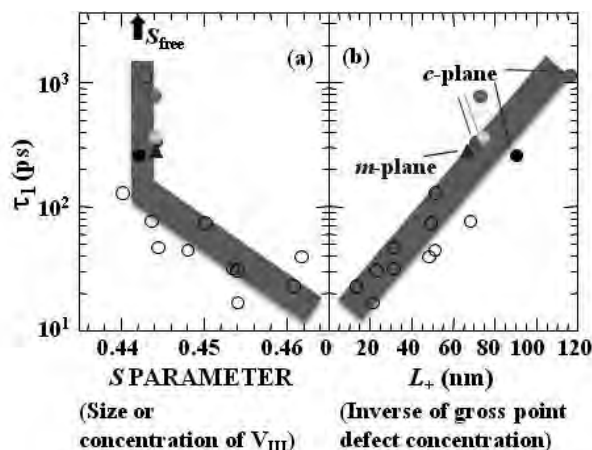


図2 室温におけるバンド端発光寿命 $\tau_1$ の(a)陽電子消滅Sパラメータ、(b)陽電子拡散長との関係

## 3. TiO<sub>2</sub>/GaN ヘテロ界面の価電子帯オフセット評価と電気輸送特性

当研究室は、ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシー(HWPSE)法という、スパッタ法でありながらエピタキシャル成長ができる手法を独自に開発してきており、主に酸化亜鉛のエピタキシャル成長等を行ってきた。この HWPSE 法を用い、GaN と屈折率整合できる二酸化チタンの GaN へのエピタキシャル成長を昨年度実現した。特に、配向制御層を用いてルチルとアナターゼの結晶相選択エピ成長をして高屈折率透明導電性酸化物 (TCO) 薄膜として期待されている Nb 添加アナターゼ(A-TiO<sub>2</sub>:Nb)の GaN 上へのエピ成長を実現させた事は、TCO としての応用上大きな進展と言える。

しかしながら、無添加 (uid) GaN 上に A-TiO<sub>2</sub>:Nb を (001) 配向でエピ成長させた場合、室温における抵抗率が  $3.6 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 、移動度が  $200 \sim 260 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  以上と見積もられた。この移動度は、SrTiO<sub>3</sub> 上のエピタキシャル薄膜の報告値 ( $22 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) に比べて異常に高い。この原因について考察するため、ルチル (R-) および A(+R)-TiO<sub>2</sub>:Nb と GaN のバンドアラインメントを X 線光電子分光法により評価した。

GaN テンプレート、R-TiO<sub>2</sub>:Nb および A(+R)-TiO<sub>2</sub>:Nb の最表面の価電子帯スペクトルの最小二乗法によるフィッティングから求めた価電子帯の立ち上がりエネルギーは、それぞれ 2.64 eV、2.56 eV、2.19 eV であった。価電子帯と伝導帯のバンドオフセットは GaN と TiO<sub>2</sub> の Ga と Ti の内殻準位と価電子帯頂上のエネルギー差から求めた。その結果、(100) R-TiO<sub>2</sub>:Nb / (0001) GaN のバンドダイアグラムは報告例と同様に type-I であった。一方、(001) A(+R)-TiO<sub>2</sub>:Nb / (0001) GaN のそれは type-II であった。この結果と移動度の温度依存性、1次元自己無撞着シュレーディンガーポアソン方程式による解析の結果から、A(+R)-TiO<sub>2</sub>:Nb / GaN 構造の高移動度は、電子が GaN 側を走行するために観測されるものであると結論できる。

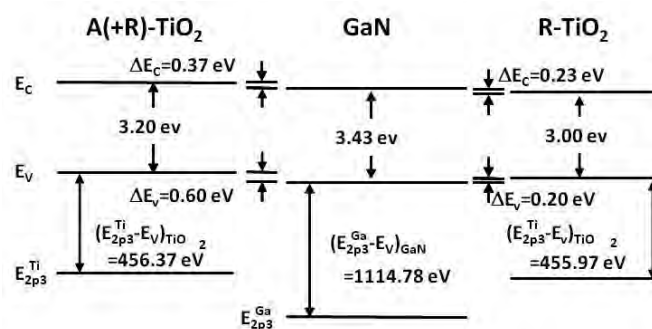


図3 TiO<sub>2</sub> / GaNのヘテロ構造エネルギーバンドダイアグラム

**【研究活動報告】表界面反応制御・基板作製研究分野** (2011.1~2011.12)

教 授 : 福山 博之  
准 教 授 : 大塚 誠  
助 教 : 小畠 秀和(2011.10~サバティカル)  
研究支援者 : 安達 正芳, Asep Ridwan Setiawan (~2011.3)  
大 学 院 生 : 諸星 圭祐, 熊田 智行, 杉江 一寿, 加藤 三香子,  
高杉 茉莉  
学 部 学 生 : 高野 隼一, 関谷 竜太

福山研究室では、材料物理化学を学理とし、(1)材料創製プロセス開発に関する研究および(2)高温熱物性測定に関する研究、について研究活動を行っている。2011 年の研究活動は、以下のように概括される。

**1. 窒化アルミニウム (AlN) 単結晶合成に関する研究**

次世代の光源として注目される紫外発光素子は、幅広い用途(蛍光灯の代替, 高密度 DVD, 生化学用レーザー, 光触媒の励起光源など)が期待されている。この紫外発光素子は、窒化物半導体からなる。紫外発光素子用基板材料として、格子不整合および紫外線透過能の観点から、AlN 単結晶が最良の基板候補である。本研究は、AlN 単結晶膜の作製およびバルク結晶の作製に関するものである。

Ga-Al フラックスを用いた液相成長法による AlN 膜成長

当研究室では、サファイア窒化法により得られた高品質 AlN 薄膜をテンプレートとして用いた Ga-Al 融液中での AlN エピタキシャル成長法について研究を行っている。この液相成長 AlN 膜の転位解析および極性について以下のような研究を行った。

転位の観察および極性判定の試料には、1573 K の Ga-40mol%Al 融液中で 5 h, 窒化サファイア基板上に成長させた基板を用いた。この基板の(0002)および(10-12)の X 線ロッキングカーブ(XRC)の半値幅はそれぞれ 50 および 590 arcsec であった。転位解析には透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。AlN の[11-20]方向から電子線を入射し、 $g = [10-10]$ 回折線を用いた 2 波条件下明視野像を取得した。同様にして  $g = [0002]$ 回折線を用いた像も取得し、これらの比較から転位種を決定した。また、収束電子回折(CBED)による AlN 膜の極性判定についても、電子線は試料の[11-20]から入射した。極性は、シミュレーションにより得られたパターンと比較することで判定した。

図 1 に(a)  $g = [10-10]$ および(b)  $g = [0002]$ の回折線を用いた 2 波条件下明視野像を示す。(a)で観察される貫通転位線が(b)では完全に消失している。バーガースベクトルを  $B$  とした時、転位線の不可視条件は、 $g \cdot B = 0$  と表される。(a)で見られた転位線が(b)では消失していることから、(a)で見られた転位線は[0002]と垂直なバーガースベクトルを持つことが分かり、この転位は刃状転位であることが決定できた。また、らせん転位は刃状転位に比べ極端に少ないことがわかった。平面 TEM 像から求めた貫通転位密度は、 $5 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  であった。また、CBED によって、サファイア窒化 AlN 膜は、N 極性であるのに対し、LPE 成長した AlN では極性が反転し Al 極性となっていることがわかった。



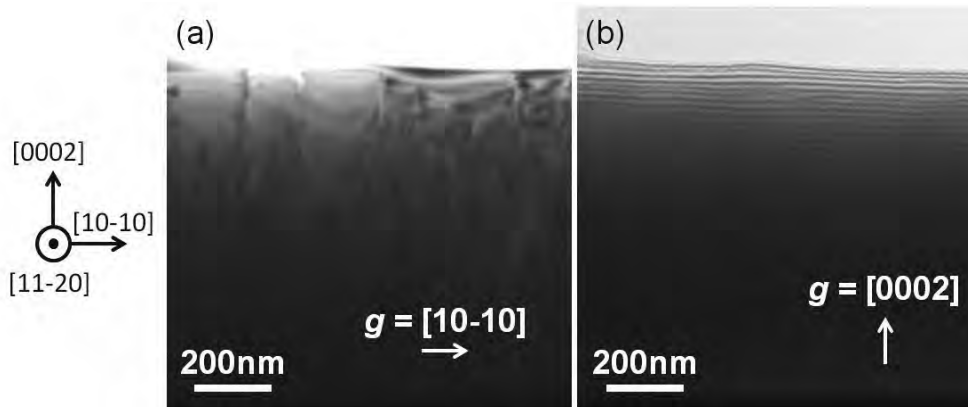


図1 LPE-AlN 膜断面の2波条件下明視野 TEM 像: 晶帯軸 AlN[11-20], (a)  $g = [0002]$ , (b)  $g = [10-10]$ .

#### 反応性スパッタ法による高品質窒化アルミニウム厚膜の高速成長

当研究室で開発した『サファイア窒化法』により作製された高品質なAlN膜(厚さ: 約10 nm)を有する窒化サファイア基板をテンプレートに利用することにより、格子不整合に起因する転位を低減させることができ、高品質なAlN厚膜の成長が期待できる。これまでに、Alターゲットを用いた反応性高周波(RF)スパッタ法により基板温度573および773 Kで窒化サファイア基板上に作製されたAlN膜の結晶性と窒素流量比の関係について報告した。本研究では、基板温度を823 Kに上昇させて、高温・高スパッタ電力での高速スパッタ法による高品質AlN厚膜を作製した。スパッタ電力800および900 Wでは、 $N_2$ -Ar混合スパッタガスの窒素流量比がそれぞれ40~50, 40~70 vol% $N_2$ においてc軸配向したAlN膜が得られた。また、作製されたAlNスパッタ膜のAlN(0002)および(10-12)ロッギングカーブ(XRC)測定の結果から、いずれのスパッタ電力でも、窒素流量比40~50, および50 vol% $N_2$ においてサファイア窒化基板と同等の半値幅(FWHM)が得られた(図2)。本研究により、基板温度823 K, スパッタ電力900 W, 窒素流量比50 vol% $N_2$ での反応性スパッタ法において高品質なAlN膜を有する窒化サファイア基板上に成膜することで、基板の高い結晶性を引き継いだAlN膜を2  $\mu\text{m/h}$ 以上の成膜速度で作製できることが分かった。

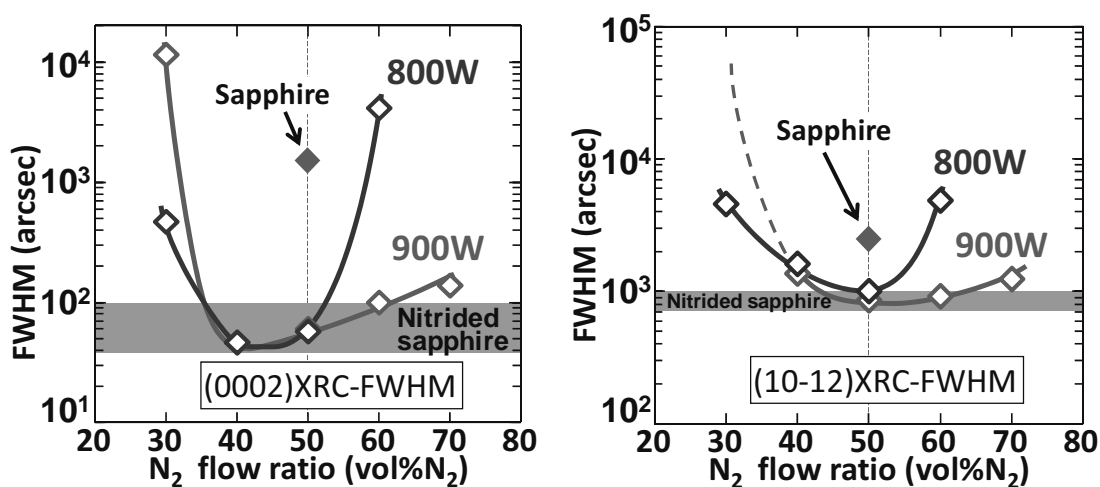


図2 スパッタ電力800, 900 Wで作製されたAlN膜の (a) AlN (0002) および (b) AlN (10-12)

XRC-FWHMに及ぼす窒素流量比の影響

## 2. 超高温熱物性計測システムの開発に関する研究

高温融体の熱物性(熱容量, 熱伝導率, 放射率, 密度, 表面張力)は、化学的に活性で容器との反応が避けられないため、測定が困難である。自然対流やマランゴニ対流が生じるため、熱伝導率の測定は特に困難で、ほとんど整備されていない。また、表面張力は、雰囲気中の酸素分圧に大きく影響されるため、酸素分圧の関数として測定する必要がある。これらの課題を克服するため、以下の3つの技術:

- (1) 電磁浮遊法によって、試料融体を浮遊させ、試料の汚染を回避する。
- (2) 電磁浮遊法に静磁場を組み合わせることによって、浮遊する融体の振動と内部の対流を抑制する。
- (3) 酸素ポンプあるいはガス平衡法を用いて雰囲気中の酸素あるいは他のガス成分活量を制御する。

をコアとする超高温熱物性計測システム(Properties and Simulations Probed with Electromagnetic Containerless Technique)の開発を産学協同(日比谷孟俊教授(慶応大), 小澤俊平博士(首都大), 渡邊匡人教授(学習院大), 塚田隆夫教授(東北大工), アルバック理工および当研究室)で行っている。本計測システムを用いて行った研究について、以下に説明する。

### レーザ周期加熱カロリメトリーによる Fe-Ni 融体の熱容量測定

Fe-Ni 系合金は、産業分野で広く用いられるステンレス鋼のベースとなる合金系である。この合金系の casting や溶接プロセスの最適化のための高精度数値シミュレーションには、この合金系の正確な熱物性値が必要である。本研究では、熔融 Fe-Ni 合金の熱容量の組成依存性を評価した。

Fe と Ni 片を Ar-5%H<sub>2</sub> 雰囲気下において電磁浮遊・融解させることにより、Fe-Ni 合金を作製した。カロリメトリーでは、試料の準断熱状態を達成するために試料内部の熱緩和時間を小さくする必要がある。そこで、試料内の対流により内部熱緩和時間が小さくなり、かつ試料の振動や並進運動を抑制できる 3 T の静磁場を試料に印加した。試料上面にレーザーを照射することで周期加熱を行い、その交流定常状態における温度応答を測定し、熱容量を求めた。

図3に、3 T の静磁場環境下で測定した熔融 Fe-Ni 合金の定圧モル熱容量  $c_p$  を示す。熱容量に温度依存性は見られなかったため、個々の組成の熱容量の平均値を実線で示した。図4には、熱容量  $c_p$  の組成依存性を示した。本研究で測定された熱容量  $c_p$  は、次式、 $c_p = x_{Fe} \cdot c_p(Fe) + x_{Ni} \cdot c_p(Ni)$  で計算される合金中の構成要素のモル分率  $x_i$  に単体の熱容量  $c_p(i)$  を掛けた値の和  $c_p^\circ$  より小さな値を示した。本研究で測定された熱容量  $c_p$  は、50 mol % Ni の組成付近で最小値をとることが分かる。

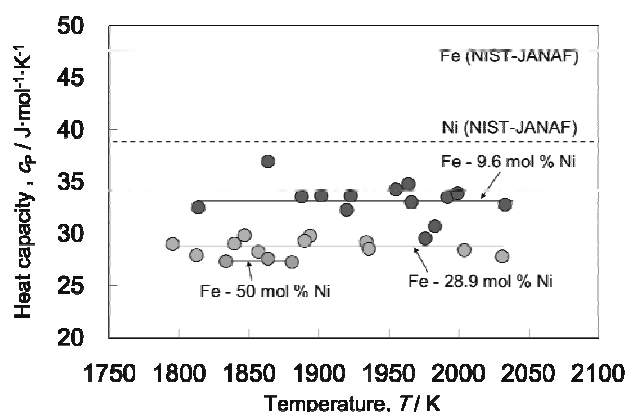


図3 Fe-Ni 系融体のモル熱容量の温度依存性

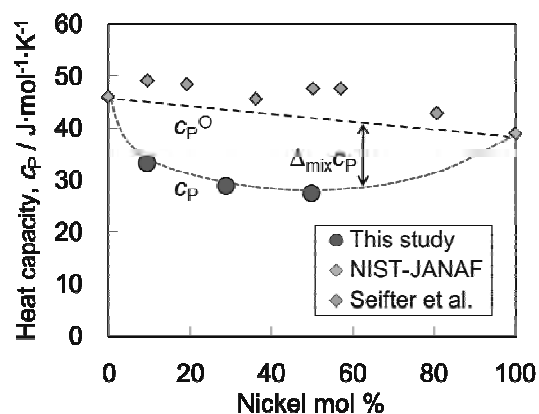


図4 Fe-Ni 系融体のモル熱容量の組成依存性

### 気／液平衡法を利用した Fe-C-O 系融体の表面張力測定

表面張力は気液相界面の現象を解析するために必要不可欠な熱物性であり、鉄鋼プロセスにおいて重要な Fe-C-O 系融体の表面張力データの整備が求められている。これまでの研究から、酸素は低活量( $a_{O_2} > 10^{-14}$ )であっても溶鉄の表面張力を大きく低下させることがわかっている。一方、炭素は、溶鉄の表面張力は、炭素濃度に依存しないという結果と、炭素濃度の増加に伴い表面張力が低下するという結果が報告されており、未だ統一的な見解は得られていない。さらに、炭素と酸素の両方を系統的に変化させて測定を行った研究はなく溶鉄の表面張力に対する酸素と炭素が同時に存在する状態での議論は十分になされていない。そこで本研究では、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用い、酸素と炭素の活量を同時に制御した Fe-C-O 系融体の表面張力測定を行ない、それらの影響について考察した。

電磁浮遊装置を用いた液滴振動法によって溶鉄の表面張力測定を行った。表面張力における微量元素の影響を防ぐために、イオン交換法によって作製された高純度鉄(99.9972 mass%)を試料として用いた。高純度鉄を Ar-He 不活性雰囲気中で浮遊溶融させた。安定浮遊後、Ar-He-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの流量比を調整し、酸素と炭素の活量を制御した。試料の温度は、単色放射温度計で測定し、上方から試料液滴の振動挙動を高速カメラで撮影した。得られた動画データから液滴の振動周波数を解析し、表面張力を算出した。気液平衡の確認は、ガス導入直後から表面張力の経時変化を測定して行った。また、実験後の試料を急冷し、試料中の酸素および炭素を定量分析して確認した。

図5に本研究で測定した1873 K、極低酸素活量 ( $a_{O_2} \leq 10^{-14}$ ) における表面張力の炭素活量依存性を、図6に極低酸素活量下で測定した Fe-C 融体表面張力の温度依存性をそれぞれ示す。比較のために Ar-5%H<sub>2</sub> 雰囲気中で測定した溶融純鉄の表面張力を合わせて示す。ここで、酸素の標準状態は  $10^5$  Pa の理想気体、炭素の標準状態は  $10^5$  Pa における純粋黒鉛とする。Fe-C 融体の表面張力は炭素活量および温度に依らず、溶融純鉄の表面張力と同じ値であった。

溶鉄の表面張力に対する酸素と炭素が同時に存在する状態( $a_{O_2} = 10^{-12}$ ,  $a_C = 0.01$ )における測定結果を図6に示す。比較のために、 $a_{O_2} = 10^{-12}$ ,  $a_C = 10^{-3}$  で測定した溶鉄表面張力の温度依存性を合わせて示す。Fe-C-O 融体の表面張力は炭素活量に依らず、酸素活量にのみに依存する傾向が測定された。

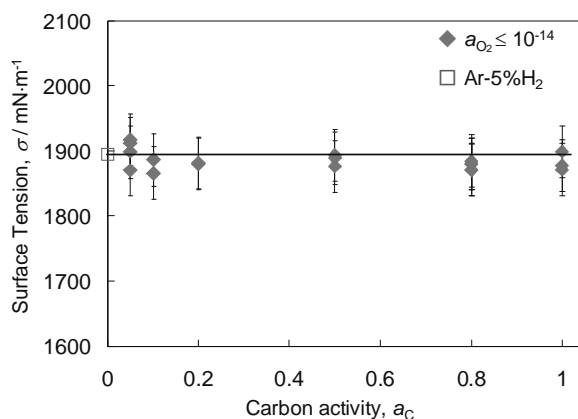


図5 極低酸素活量 ( $a_{O_2} \leq 10^{-14}$ ) における溶鉄の表面張力の炭素活量依存性(1873 K)

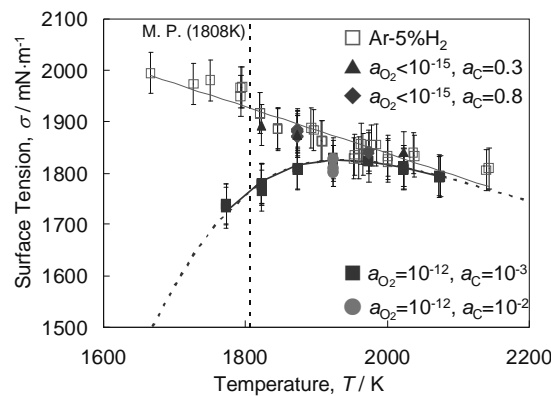


図6 酸素と炭素が同時に存在する( $a_{O_2} = 10^{-12}$ ,  $a_C = 0.01$ )溶鉄の表面張力に対する温度依存性

### 3. 新規省インジウム組成 ITO スパッタ薄膜の開発

透明電極は、液晶ディスプレイパネルやタッチパネルなどの表示装置に必要な不可欠な部材で、希少金属であるインジウムを基材とした ITO が一般的に使用されている。昨今の情報端末の普及増大に加えインジウムの高騰に対応するため、その使用量低減化技術の開発が急務となっている。これまでに、省インジウム組成 ITO 薄膜として  $\text{In}_2\text{O}_3$ -50 mass% $\text{SnO}_2$  (ITO50) および Ti, Sb などを添加したものについて低抵抗化を行ってきた。本研究では、試作された Fe 添加省インジウム組成 ITO 小型ターゲットを用いて、Ar- $\text{O}_2$  混合ガス中の  $\text{O}_2$  流量比を  $Q(\text{Ar})/Q(\text{O}_2) = 50/(0.1\sim 0.7)$  と変化させて、523 K の加熱ガラス基板上に Fe 添加薄膜 (ITO50:Fe [PHS523]) を作製し、その体積抵抗率  $\rho_V$  および光透過率  $\tau$  に及ぼす酸素流量比の影響を調査した。加熱基板上に作製された新規省インジウム組成 ITO 薄膜 (単層膜, SL) の体積抵抗率  $\rho_V$  は Fe 添加により低下し、 $Q(\text{Ar})/Q(\text{O}_2) = 50/0.3$  で極小値を示し、本条件で得られた薄膜の光透過率  $\tau$  は、可視域では 400~450 nm において 85 % 以下に低下するものの、450~800 nm では 85 % 以上の良好な値を示した (図 7)。また、従来組成の ITO 薄膜をシード層とする積層化 (ML) により  $\rho_V$  はさらに低下し、0.2 sccm $\text{O}_2$  程度で最小値を示し、その  $\tau$  は、可視域では 450 nm 付近で 80 % 程度まで低下するものの、単層膜より良好な値を示した。このように、第 4 元素 (Fe) 添加、基板加熱および (積層化) により、作製条件の最適化された新規省インジウム組成 ITO スパッタ薄膜では、従来の ITO 薄膜 (90 mass% $\text{In}_2\text{O}_3$ ) と同程度の体積抵抗率、透過率を実現された。

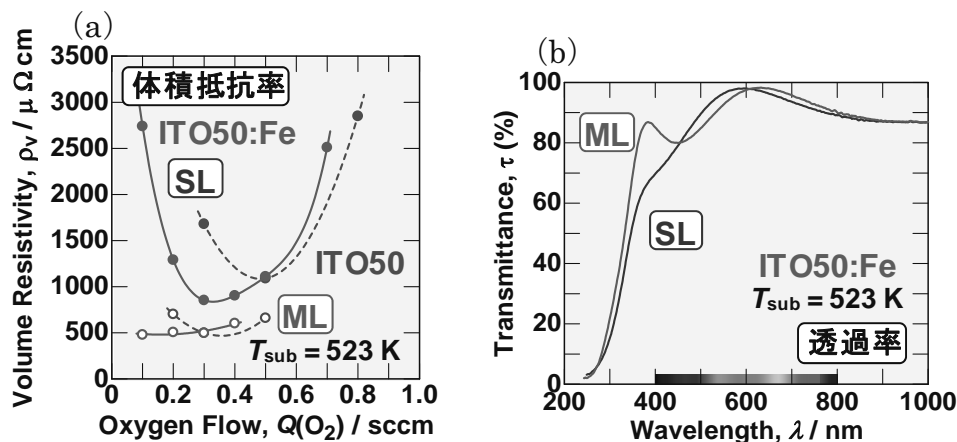


図7 Fe添加省インジウム組成ITO薄膜の(a)体積抵抗率と(b)透過率

## 【研究活動報告】 窒化物結晶寄附研究分野 (2011.1～2011.12)

教 授：石黒 徹（客員教授）

助 教：包 全喜（研究特任）

本研究部門では、次世代の基盤技術となる情報通信、半導体、ディスプレイ、エネルギー・環境技術などの中枢を占める各種高性能デバイス用基盤素材の作製技術開発に関する先導的かつ総括的な研究を行っている。特に、高い産業的ポテンシャルを持つ窒化物系半導体の大型バルク単結晶育成技術の開発を目指している。本年度では、主に酸性鉍化剤を用いたアモノサーマル法による GaN 結晶作製の研究開発に取り組んだ。アモノサーマル法は超臨界アンモニア中で GaN 結晶を育成する技術であり、水熱合成法による人工水晶の大量生産方式と等しいため、量産性に優れていると云う大きな利点がある。このため、多元研・窒化物センターでは 3 つの研究室の連携により、工業性を考慮した結晶育成技術の研究開発を進めてきた。

アモノサーマル法は超臨界アンモニア環境を取り扱う高温・高压技術の範疇であり、工業的に実現可能な温度・圧力範囲で育成条件を最適化することが重要である。本年度では、結晶育成に関与する主要な因子として温度、圧力、鉍化剤の最適化について取り組んだ。また、パワーデバイス基板として使用可能な高品質な GaN 結晶を作製するために、無歪種結晶の開発、種結晶の大口径化技術開発と高純度化技術開発などについて取り組んだ。2011 年度の研究活動としては、以下のように概括される。

### 1. 鉍化剤、温度、圧力の最適化による高速成長

鉍化剤は中間媒体として Ga 種を溶媒  $\text{NH}_3$  に溶解させる重要な役割を担っており、F、Cl、Br、I の 4 種のハロゲン系鉍化剤を対象に育成研究を進めてきた。これらの鉍化剤は  $\text{HX}$  (ガス,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) または  $\text{NH}_4\text{X}$  (粉末) として容器内へ挿入し、育成実験は  $500 \sim 600^\circ\text{C}$  の温度範囲で行った。昨年度までに、鉍化剤として  $\text{NH}_4\text{Cl}$  と  $\text{NH}_4\text{I}$  を使用し、結晶育成を行ってきたが<sup>1</sup>、今年度は、鉍化剤として  $\text{NH}_4\text{Br}$  と  $\text{NH}_4\text{F}$  についても検討した。図 1 は 4 日間の成長膜厚と各種鉍化剤の種類、溶媒圧力との関係を総括して示した結果である。結晶成長速度は圧力の上昇に比例し増加し、鉍化剤の種類と極めて密接な関係を示している。そのため、鉍化剤を最適化することにより低压育成が可能であり、オートクレーブの大型化による量産化と製造コストの低減が実現できる。4 種のハロゲン系鉍化剤の酸化力の強さに

反比例して結晶成長速度が増大し、特にヨウ素系鉍化剤において最も高い成長速度が確認され、世界で初めて Ga 極性面側での成長速度が  $150 \mu\text{m}/\text{day}$  を超える高速育成に成功した。これは、溶媒側に気相状態で移行した中間体の  $\text{Ga-I}$  の結合力が小さいため、 $\text{Ga-I}$  から  $\text{GaN}$  への変換が容易に起こるためと考えられる。一方、酸化力の最も大きいフッ素系鉍化剤では低温域の種結晶の成長が認められず、 $\text{Ga-F}$  結合の強固さが  $\text{GaN}$  への変換を阻止しているものと判断できる。また、溶媒  $\text{NH}_3$  の高压化は窒

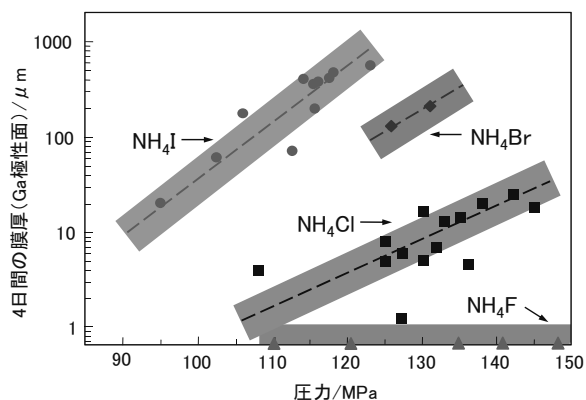


図 1 各鉍化剤における圧力と育成膜厚の関係

化ポテンシャルの増大を介して Ga-X 結合から GaN への変換を容易とし、結晶成長速度を向上される重要な要因となっている。

## 2. 低転位・低曲率自発核生成種結晶の作製

これまでのアモノサーマル法では、HVPE 法製の GaN 基板を種結晶として使用しているため、種結晶由来の転位、ソリが育成結晶側に継承されると云う問題が認識されていた。特にパワーデバイスに用いる高品質 GaN 結晶を作製するために、低転位・低曲率の GaN 種結晶が必須であり、アモノサーマル法による種結晶作製技術開発を推進中である。図 2 はアモノサーマル法により作製した数 mm サイズの自発核生成結晶を示すが、自発結晶には電顕直接観察で転位が認められておらずほぼ無歪種結晶として用いることが出来る。また、X 線回折装置によるソリ評価では、曲率半径が 100 m 以上であることを確認した。

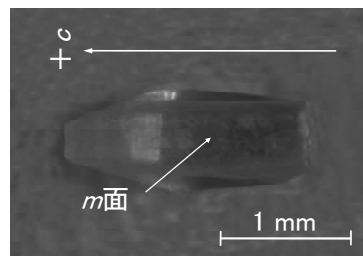


図2 アモノサーマル法により作製した自発核生成結晶

## 3. 優先成長方位制御による大口径化

図 3 に示す自発核生成 GaN 結晶の転位密度は極めて低いものの、サイズが数 mm 程度しかない。パワーデバイスに用いるためには、10 mm×10 mm 以上の結晶サイズが必要である。このためには、自発核生成 GaN 結晶を種結晶とした大口径化を行う必要がある。従来のアモノサーマル法では、c 面に優先的に結晶成長が進んだが、c 面を大口径化するためには、a, m 面を優先成長させる手法が極めて重要である。本研究では、鉍化剤、温度、圧力などを最適化することにより、結晶成長方位の制御が可能であるという新規な知見を見出した。また、育成条件を最適化することにより、m 面の成長速度が 250  $\mu\text{m}/\text{day}$  を超える高速育成に成功した。図 3 は自発核生成結晶を種として育成したブール結晶であり、c, m 面の均質多面成長によるバルク結晶を得られた。今後はこの結晶を大型化し、大口径・高品質な GaN バルク結晶作製を進める。

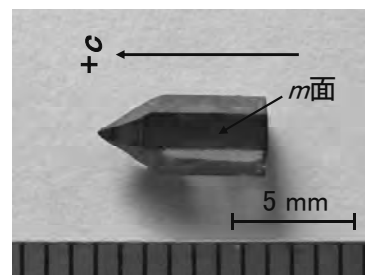


図3 自発核生成種結晶の均質多面成長

## 4. 高純度化と結晶品質

従来のアモノサーマル法による GaN 結晶育成では、O、Si、Ni、Cr、Fe などの不純物が多く含まれている。これらの不純物は、結晶成長の障害、結晶の着色、光・電子特性の劣化など、半導体としての機能低下の要因となる。これまでに、オートクレーブ内面は白金ライニングを施工し、遷移金属の混入を低減させた。さらに、「鉍化剤気相合成法」を開発して酸素不純物の低減を行い、 $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  程度あった酸素濃度を  $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度までに減少させた。この濃度は原料に含まれている酸素濃度に等しく、アンモニアや鉍化剤の吸湿に由来する酸素の混入が防止できたことを示している。しかしながら、パワーデバイス基板として使用可能な GaN を作製するためには、さらに原料中に含まれる酸素や Si の混入についても徹底的に取り除く必要がある。

そこで、原料由来の不純元素である酸素と Si による結晶汚染を防止するため、高純度の金属 Ga を原料とした育成法を確立した<sup>2</sup>。図 4 に金属 Ga の原料化により作製した GaN 結晶を示し、透明な高品質の GaN 結晶

育成に成功した。金属 Ga を使用する場合、熔融金属を取り扱うことになるため、Ga 融体と化学反応性を有しない坩堝の開発も重要な課題である。各種材料の腐食性評価実験から、タングステンやモリブデン製坩堝が最も優れた耐腐食・耐溶損性を有することを見い出した。金属 Ga をアモノサーマル用オートクレーブ内に直接装入し原料として使用する場合は、多結晶 GaN の製造工程が完全に削除できるため、製造コストと、エネルギー使用削減効果のメリットも大きい。

## 5. 溶解度温度依存性の逆転現象による高温育成

酸性鉍化剤 ( $\text{NH}_4\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 存在下における超臨界アンモニアに対する GaN の溶解度曲線では、温度上昇に伴い溶解度が減少することが報告されている<sup>3,4</sup>。つまり、結晶育成において、高温側で原料を溶解させ、低温側に結晶を再析出させることである。

本研究では、育成温度をある温度まで上昇させると、溶解度曲線は逆転し、温度上昇に伴い溶解度が減少することを見い出した。これは、鉍化剤であるハロゲン化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{X}$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )、GaN と溶媒  $\text{NH}_3$  による生成する中間生成物は高温で不安定なため、温度上昇に伴い溶解度が減少したと考えられる。溶解度温度依存性の逆転現象による結晶育成では、原料溶解域は低温側になり、結晶育成域は高温側となる。このため、従来より高い温度で結晶育成を行うことができ、結晶品質の向上が期待できる。

図 5 は自発核生成結晶を種として高温育成により作製したブルー結晶であり、低温育成と比較して透明度の高い結晶であった。図 6 に育成結晶の室温 PL スペクトルを示し、高品質の GaN 結晶であることが確認できた。

自発核生成種結晶の使用による低転位・低ソリ化、鉍化剤の最適化による低圧・高速育成、鉍化剤気相合成と金属 Ga の原料化などによる高純度化の組み合わせにより、大口径・高品質な GaN バルク結晶の実現が期待できる。上述した酸性アモノサーマル法を用いた GaN 結晶育成の研究成果は、今後の実用化技術の開発に貢献するものと期待している。

## 参考文献

1. Y. Kagamitani et al., Journal of Crystal Growth, 312, 2010, 3384-3387
2. Q. Bao et al., CrystEngComm, in press, DOI: 10.1039/C2CE06669F
3. D. Tomida et al., Journal of Crystal Growth, 312, 2010, 3161-3164
4. D. Tomida et al., Journal of Crystal Growth, 325, 2011, 52-54

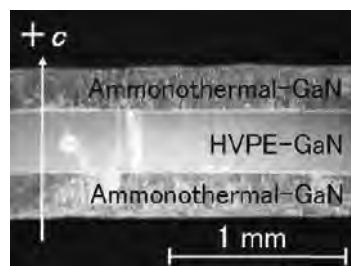


図 4 金属 Ga の原料化により作製した透明な GaN 結晶

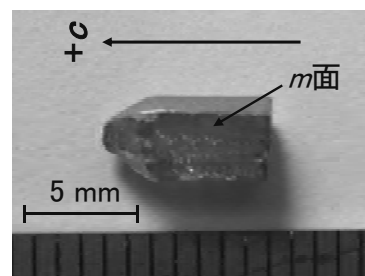


図 5 高温育成 GaN 結晶

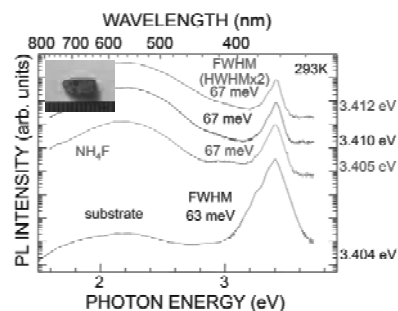


図 6 室温 PL スペクトル



**【研究活動報告】**      **ベースメタル研究ステーション** (2011. 1～2011. 12)

基幹研究員	教 授(兼): 北村信也(基盤素材プロセッシング研究分野)
	教 授(兼): 中村 崇(金属資源循環システム研究分野)
	教 授(兼): 有山達郎(環境適合素材プロセス研究分野)
	准教授(兼): 井上 亮(環境適合素材プロセス研究分野)
	准教授(兼): 柴田浩幸(基盤素材プロセッシング研究分野)
	准教授(兼): 柴田悦郎(金属資源循環システム研究分野)
	准教授(兼): 植田 滋(環境適合素材プロセス研究分野)
所内協力研究員	助 教(兼): 丸岡伸洋(基盤素材プロセッシング研究分野)
	教 授(兼): 福山博之(表界面反応制御・基板作製研究分野)
	教 授(兼): 一色 実(高純度材料研究分野)
	教 授(兼): 鈴木 茂(機能材料微細制御研究分野)
	准教授(兼): 三村耕司(高純度材料研究分野)
	准教授(兼): 篠田弘造(機能材料微細制御研究分野)
	准教授(兼): 大塚 誠(表界面反応制御・基板作製研究分野)
	助 教(兼): 小畠秀和(表界面反応制御・基板作製研究分野)
	助 教(兼): 打越雅仁(高純度材料研究分野)
	助 教(兼): 藤枝 俊(機能材料微細制御研究分野)
学内協力研究員	助 教(兼): 飯塚 淳(金属資源循環システム研究分野)
	教 授(兼): 葛西栄輝(環境科学研究科環境科学専攻)
	教 授(兼): 谷口尚司(環境科学研究科環境科学専攻)
	教 授(兼): 長坂徹也(工学研究科金属フロンティア工学専攻)
	准教授(兼): 三木貴博(工学研究科金属フロンティア工学専攻)
	准教授(兼): 村上太一(環境科学研究科環境科学専攻)

本研究ステーションでは、鉄鋼、銅などの基礎金属(ベースメタル)の精錬・凝固、及び、環境リサイクルに関する重要課題を対象とし、新しい製造プロセス、材料特性、環境調和技術を開発するための基盤的な研究を行っている。また国内外の大学、研究機関、企業との密接な交流・共同研究を推進し、我が国のみならず、世界の拠点としてその機能を果たすことを目指している。今年度の研究活動としては、以下のように概括される。

### 1. 水素還元雰囲気下における溶融酸化物からの固体鉄の生成および磷分配（北村教授、丸岡助教）

現行の炭素還元製鉄法（高炉）は炭素飽和のため酸素ポテンシャルが低すぎ、PやSiなどの不純物元素までもが還元されている。これに対し水素還元では酸素ポテンシャルを高く制御可能で、不純物含有量の少ない鉄を生成出来る可能性がある。炭素を含有しないため鉄相の融点は高く、温度によっては固体鉄が得られる。本研究では溶融酸化物に鉄箔を浸漬・平衡させ、塩基度（ $C/S=\%CaO/\%SiO_2$ ）および酸素分圧のPの

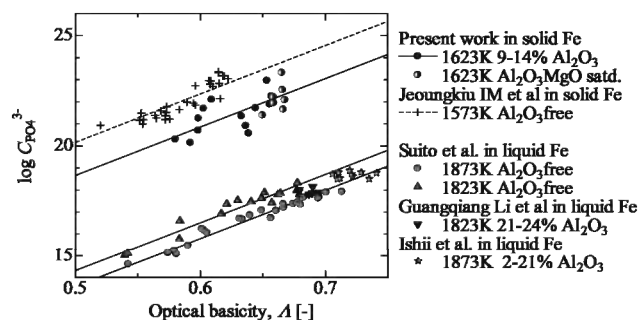


図1 フォスフェイトキャパシティと光学的塩基度の関係

固体鉄－溶融酸化物間分配におよぼす影響を調査した。高塩基度、高酸素分圧（高%FeO）ほどP分配は高く溶鋼－溶融スラグ間のP分配よりも遙かに高い値を持つことが明らかになった。脱磷能を示すフォスフェイトキャパシティにおよぼすスラグ組成の影響は光学的塩基度で整理でき、温度と光学的塩基度の関数としてモデル化した（図1）。

### 2. フェロチタンの溶融塩電解製錬技術の開発（中村教授、柴田(悦)准教授、飯塚助教）

本研究では、水素吸蔵合金や鉄鋼添加剤としてのチタン用途の一つであるフェロチタンを対象とし、Fe-Ti合金の共晶による融点低下を利用して、溶融塩電解による溶融フェロチタンの製錬プロセスの開発を行っている。本年度は、まずは固体フェロチタン製造を対象とした。酸化チタン（ $TiO_2$ ）と酸化鉄（ $Fe_2O_3$ ）の焼結体をカソード電極とし、塩化カルシウム浴中で950℃で溶融塩電解実験を行った。その結果、不純物濃度が0.01~0.85 mass%のFe-Ti合金の作製に成功した。また、本年度から、高温電解（1200℃）実験も始め、溶融Fe-Ti合金の製造技術開発も進めている。

### 3. MPS法による充填層内液流れ解析（有山教授、井上准教授、植田准教授）

CO<sub>2</sub>削減を目指し、高炉の低炭素化が進められている。入力炭素の低減は融体の低温化による流動性低下を招き、炉内通気抵抗の増加を誘発しやすい。高炉炉下部の高温域で生成する溶融物は固相の空隙に浸透し通気の抵抗となり、ガス流れを阻害する。固液分離を高速化できれば低炭素操業下においても圧損の低下が達成でき、操業を安定化することが出来る。本研究ではその要素となる融体の流動現象に対し、接触する固体との作用力、液体の自由表面の表現に優位性を持つMPS法(Moving Particle Semi-implicit)の応用展開を行っている。粒子法の一つであるMPS法では液相を微粒の集合体として扱い、液体の界面のモデル的表現に柔軟性を持つ。そのMPSモデルを用いて、液体に的確な界面エネルギー、粘性等の融体物性を与え、高温融体の充填層流れ挙動を計算した。

高炉内の液相滴下を想定し、固液間の濡れ角を90°に設定し、充填層中の液流れの計算を行った。充填層直上に初期粒径24mmの液滴を置き、固体充填層への滴下計算を行った。滴下開始後の経時変化を図2に示す。濃色の粒子群が液滴を、白色粒子が充填物を示す。計算開始から0.15秒後では液滴が充填層内で分散している様子が確認できる。0.25秒では液滴が充填層の下部に到達しており、液粒子が下部に設置した受

け皿に落下している。液は降下する際、球の表面を伝わり一定量の液粒子が球下部に溜まった後に次の液滴落下が始まる。連続的に液粒子が供給される場合、液は紐状の形態をとり降下し、液粒子の供給が終了した時点で、紐状になっていた液にくびれが発生し、充填物下部に残留する液と落下する液滴に分かれる。0.5秒では、ほとんどの液滴が充填層を通過し受け皿に到達している。また、充填層の上部の充填物に液滴が付着しており、中心部の充填物同士の隙間に液架橋が生じていることが確認できる。付着した粒子は液滴挙動が平衡状態になった2.0秒でも同様に確認できる。この液架橋などの現象は充填層内液流れ実験でも観測される静的ホールドアップに相当していると思われる。全体に本計算モデルは実際の充填層内の非定常的な液流れの挙動を再現できていると考えられる。固体充填層内の液体流れと融体物性の関係を定量的に明らかにでき、反応プロセス内における固液の分離性を改善する操業方法を示すことが可能になる。

本研究の一部は平成23年度「多元研プロジェクト研究」の一環として実施した。

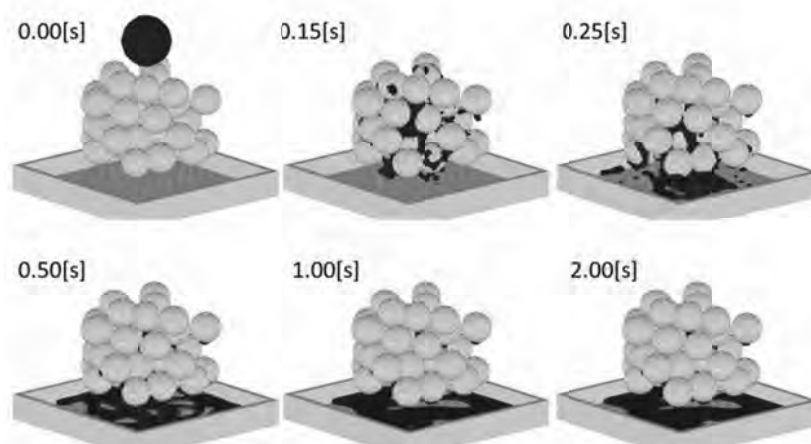


図2 充填層における液流れの経時変化

#### 4. 時効硬化型銅合金における析出過程のX線微細構造解析(鈴木教授、篠田准教授、藤枝助教)

ベースメタルの銅合金の中でも、時効硬化型銅合金においては熱処理による特性向上が重要である。たとえば、強度や電気伝導性は銅母相に固溶する溶質元素と形成される析出物によって大きく左右される。このため、銅合金中の溶質元素の量やその析出過程、銅母相中の転位と溶質元素との相互作用等を調べる必要がある。本研究では、銅チタン合金において形成する通常のCuとTiの金属間化合物以外に、水素ガス雰囲気中焼鈍でTiと水素との反応により生成する水素化物の析出過程を検討した。また、銅ニッケルシリコン合金の時効析出においては、NiとSiの濃度比、微量元素の添加、溶質元素と転位との相互作用により硬化挙動等に変化が生じる。これらの銅合金の析出過程を把握するには、析出物の種類による成長速度の違いやそれに関係した材料特性を検討する必要がある。これらの解析には統計的な代表的な分析値と特性の関連を明らかにしなければならないので、ここでは材料全体を定量的な評価できるX線をプローブに用いた手法(X線小角散乱法:SAXS;X線吸収分光法:XAFS)により、析出物のサイズ等の評価した。それらの評価では、通常の析出物の $\text{Cu}_4\text{Ti}$ 以外に水素化物の $\text{TiH}_2$ の散乱強度への寄与を検討し、それらの析出物の数密度の違い等を明らかにした。また、XAFSにより、銅ニッケルシリコン合金の時効に伴うニッケルの環境構造の変化量等について詳細に検討し、NiとSiの濃度比が重要であることなどを明らかにした。

## 5. 高融点金属の高純度精製法の開発(一色教授、三村准教授、打越助教)

ULSI など高機能デバイスの製造・開発には、高融点金属への需要も多く、その際には不純物を極低減化した高純度金属が求められる。溶解時の蒸気圧が低い高融点金属の高純度精製法としては、水素プラズマ溶解(HPAM)や電子ビーム溶解(EBM)が有用と期待される。HPAM は、大気圧下での溶解法であるにも関わらず EBM など高真空溶解と同様に蒸気圧の高い金属不純物の蒸発除去及び脱酸等が可能である。今回は Mo を対象に、HPAM を行い、その精製効果を検証した。また EBM も実施し、両溶解精製法の比較検討を行った。

公称純度 99.9 mass%以上の市販 Mo を原料に、小型プラズマアーク溶解炉を用い、溶解精製した。プラズマ生成ガスには Ar 及び 1~50% $H_2$ +Ar を用い、不純物除去に対する水素量および溶解時間の影響を検討した。同様に小型電子ビーム溶解炉を用い、Mo の EBM を行った。溶解前後の Mo 分析には、GDMS 及び不活性ガス溶融法、酸素ガス燃焼法等を用い、ほぼ全不純物元素の低減化挙動を調べた。

HPAM ではプラズマガス水素量が 5%以上で良好な精製効果が発現し、精製効果は水素量増加に伴い向上したが、何故か 30% $H_2$ 程度が最も良好であった。具体的には、Mo に比べ蒸気圧が高い多くの金属不純物(Fe, Ni, Cr, Zn, Mn 等)が 1 mass ppm 以下にまで蒸発除去され、また脱酸効果も認められた。ただし、蒸気圧が低い W 等は除去されなかった。結果として、原料 Mo の合計不純物濃度(O, N, C, W を除く)約 150 mass ppm は、30% $H_2$ +Ar、溶解時間 20 分で 5 mass ppm 以下にまで減じることができた。一方、EBM でも同様な精製結果が認められたが、顕著な Mo 蒸発損失が生じ、溶解時間 20 分で Mo 収率<50%の相当に低い結果が得られた。それに伴い蒸発除去されない W 濃度の増加が見られた。これに対し、HPAM では Mo 蒸発損失は小さく、Mo 収率は 98%以上と良好であり、効率的な溶解精製法であることが確認された。

また、EBM による金属 V の脱酸効果を検討した。市販 V(酸素濃度 1.4mass%)約 30g を原料に、EBM(30kV, 0.25A, 溶解時炉内圧: $1\sim 2\times 10^{-4}$ Pa)を行った結果、酸素濃度は溶解時間 10 分で 0.63 mass%、20 分で 0.36 mass%に低減し、良好な脱酸が認められた。現在、酸素濃度の低減による金属 V の水素吸蔵特性向上に関する研究を産総研と共同で行っている。なお次年度には、HPAM による V の脱酸を検討したい。

## 6. 気/液平衡法を利用した Fe-C-O 系融体の表面張力測定(福山教授、大塚准教授、小島助教)

表面張力は気液相界面の現象を解析するために必要不可欠な熱物性であり、鉄鋼プロセスにおいて重要な Fe-C-O 系融体の表面張力データの整備が求められている。これまでの研究から、酸素は低活量( $a_{O_2} > 10^{-14}$ )であっても溶鉄の表面張力を大きく低下させることがわかっている。一方、炭素は、溶鉄の表面張力は、炭素濃度に依存しないという結果と、炭素濃度の増加に伴い表面張力が低下するという結果が報告されており、未だ統一적인見解は得られていない。さらに、炭素と酸素の両方を系統的に変化させて測定を行った研究はなく溶鉄の表面張力に対する酸素と炭素が同時に存在する状態での議論は十分になされていない。そこで本研究では、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用い、酸素と炭素の活量を同時に制御した Fe-C-O 系融体の表面張力測定を行ない、それらの影響について考察した。

電磁浮遊装置を用いた液滴振動法によって溶鉄の表面張力測定を行った。表面張力における微量元素の影響を防ぐために、イオン交換法によって作製された高純度鉄(99.9972 mass%)を試料として用いた。高純度鉄を Ar-He 不活性雰囲気中で浮遊溶融させた。安定浮遊後、Ar-He-CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスの流量比を調整し、酸素と炭素の活量を制御した。試料の温度は、単色放射温度計で測定し、上方から試料液滴の振動挙動を高速カメラで撮影した。得られた動画データから液滴の振動周波数を解析し、表面張力を算出した。気液平衡の確認は、ガス導入直後から表面張力の経時変化を測定して行った。また、実験後の試料を急冷し、試料中の

酸素および炭素を定量分析して確認した。

図3に本研究で測定した1873 K, 極低酸素活量 ( $a_{O_2} \leq 10^{-14}$ ) における表面張力の炭素活量依存性を, 図4に極低酸素活量下で測定した Fe-C 融体表面張力の温度依存性をそれぞれ示す. 比較のために Ar-5%H<sub>2</sub> 雰囲気中で測定した溶融純鉄の表面張力を合わせて示す. ここで, 酸素の標準状態は  $10^5$  Pa の理想気体, 炭素の標準状態は  $10^5$  Pa における純粋黒鉛とする. Fe-C 融体の表面張力は炭素活量および温度に依らず, 溶融純鉄の表面張力と同じ値であった。

溶鉄の表面張力に対する酸素と炭素が同時に存在する状態 ( $a_{O_2} = 10^{-12}$ ,  $a_C = 0.01$ ) における測定結果を合わせて図4に示す. 比較のために,  $a_{O_2} = 10^{-12}$ ,  $a_C = 10^{-3}$  で測定した溶鉄表面張力の温度依存性を合わせて示す. Fe-C-O 融体の表面張力は炭素活量に依らず, 酸素活量にのみに依存する傾向が測定された。

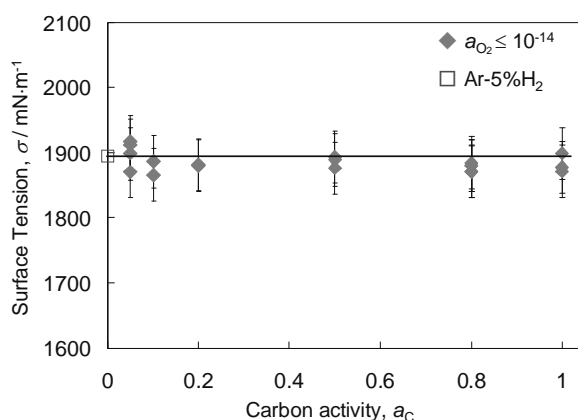


図3 極低酸素活量 ( $a_{O_2} \leq 10^{-14}$ ) における溶鉄の表面張力の炭素活量依存性 (1873 K)

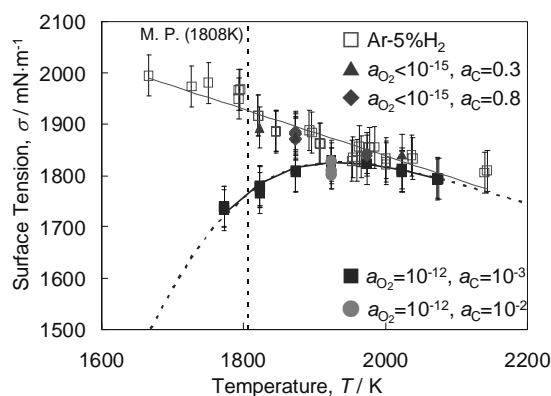


図4 酸素と炭素が同時に存在する ( $a_{O_2} = 10^{-12}$ ,  $a_C = 0.01$ ) 溶鉄の表面張力に対する温度依存性

## 研究会報告目次

3/3	先端計測シンポジウム「軟X線顕微鏡の生体観察への応用と展開」 .....	122
3/11	第11回表面力セミナー .....	123
7/21	第1回ベースメタル研究ステーションワークショップ .....	124
8/2-5	The 4th International Symposium on Functional Materials (ISFM2011) .....	125
8/8-9	第5回 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用 .....	128
8/19	第2回ベースメタル研究ステーションワークショップ .....	129
9/14	窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター 外国人研究者講演会 .....	130
9/30	多元研ミニシンポジウム「第一原理計算科学の最前線」 .....	131
10/22	山本正樹名誉教授追悼講演会 .....	132
11/4-5	第11回 X線結像光学シンポジウム .....	132
11/9	外国人客員教授講演会 .....	134
11/9	第3回ベースメタル研究ステーションワークショップ .....	135
11/14-15	第20回素材工学研究懇談会 .....	136
11/22	第2回サステナブル理工学研究センターシンポジウム .....	138
12/4-8	第4回先進材料に関するフランス研究機関-東北大学共同ワークショップ .....	140
12/12	国際ワークショップ「バイオマスの利用によるCO <sub>2</sub> 排出削減」 .....	147
12/12	第4回ベースメタル研究ステーションワークショップ .....	148
12/26-27	第6回 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用 .....	149

## 先端計測シンポジウム「軟X線顕微鏡の生体観察への応用と展開」

日時：2011年3月3日

場所：片平さくらホール2階会議場

主催：東北大学多元物質科学研究所

協賛：応用物理学会東北支部

後援：X線結像光学研究会

## プログラム

座長：津留俊英

- 1 13:00-13:05 はじめに（東北大学 多元物質科学研究所）柳原美廣
- 2 13:05-13:45 「軟X線顕微鏡の生物細胞観察への応用」  
（東北大学 多元物質科学研究所）江島丈雄
- 3 13:45-14:25 「高次高調波を用いたコヒーレント・水の窓X線光源の開発」  
（理科学研究所）高橋栄治
- 4 14:25-15:05 「軟X線多層膜による高倍率対物鏡の開発と生体試料観察への展開」  
（東北大学 多元物質科学研究所）豊田光紀
- 15:05-15:25 休憩

座長：羽多野忠

- 5 15:25-16:05 「結像型軟X線顕微鏡によるバイオイメーシング」  
（関西医科大学）竹本邦子
- 6 16:05-16:45 「レーザープラズマX線源を用いた密着型軟X線顕微鏡による生きた細胞の観察」  
（独立行政法人日本原子力研究開発機構）石野雅彦、加道雅孝
- 7 16:45-17:25 「X線顕微鏡を用いて脳神経回路の配線図を解読する」  
（東京大学 総括プロジェクト機構）水谷治央



## 第11回表面力セミナー

平成23年3月11日(金), 於 東北大学多元物質科学研究所, 参加者数 45 名

共催: 独立行政法人 科学技術振興事業団 CREST プロジェクト

「固-液界面の液体のナノ構造形成評価と制御」

主題: 表面力によるコロイド粒子間相互作用、生体機能分子、高分子修飾機能表面、電極界面の評価から、関連の深いテーマとして、光受容タンパク質における水素結合の水和、単分子膜や粒子膜による積層構造体形成などの研究成果についてご講演いただき、活発な討論を行った。

(1) プロセス工学から見たコロイド表面微細構造の重要性

京都大学工学研究科グローバルリーダシップ大学院工学教育推進センター研究科 東谷 公

多くの機能性材料は、その製造プロセスにおいて、微粒子サスペンション(コロイド)として存在することが多い。これらのコロイド粒子のプロセス中での挙動が生成した機能性材料の性能に大きく影響することが良く知られている。本発表では、原子間力顕微鏡やシミュレーションを用いて、コロイド-媒体界面における溶存イオン、界面活性剤、高分子などの吸着が粒子のマクロ挙動にどのように影響するかを種々の条件で検討した研究が紹介された。コロイド粒子表面のナノ構造が、粒子間相互作用、摩擦、コロイド分散系のマクロ特性に及ぼす影響を調べた最新の成果が紹介され、活発な議論が行われた。

(2) イエロープロテインの高分解能中性子結晶構造解析 –異常な水素結合と異常なアルギニンの発見–

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 片岡 幹雄

生物における光生理現象では、発色団を結合した光受容タンパク質が介在し、発色団で吸収された光エネルギーがどのようにタンパク質部分に伝わり、引き続く化学反応を制御しているかを理解することが光生理現象の分子機構の解明には欠かせない。本発表では、光合成細菌から単離された水溶性の光受容タンパク質であるフォトアクティブイエロープロテイン(PYP)による光情報伝達経路を構成する水素結合ネットワークの詳細な検討を行った研究が紹介された。PYPの巨大結晶の調製法の確立、中性子回折およびX線回折による高分解能構造解析法の開発により、PYP中に低障壁水素結合という特殊な水素結合が形成され、これがPYPの熱安定性、光反応サイクルにも重要な役割を果たすという成果が紹介され、活発な議論が行われた。

以下の講演は、東日本大震災により中止となったため、発表タイトルと発表予定者を記載する。

(3) 表面力測定によるシグナル伝達タンパク質間相互作用評価

東北大学多元物質科学研究所 梅村 太三

(4) 高分子修飾表面の界面力 - 生体高分子・細胞に与える不思議な環境

社東京大学 大学院総合文化研究科 広域科学専攻 吉本 敬太郎

(5) 超薄高分子組織化膜の構造化学 –LB膜から粒子積層構造体まで–

山形大学大学院 理工学研究科 機能高分子工学分野 藤森 厚裕

(6) 和周波発生振動分光法を用いた固-液機能界面の評価

東北大学多元物質科学研究所 山田 飛将

(7) 電位制御した金電極表面間における表面力測定

鶴岡工業高等専門学校 総合科学科 上條 利夫

**第1回 ベースメタル研究ステーションワークショップ**

平成23年7月21日、於 東北大学多元物質科学研究所材料物性総合棟大会議室、参加者数:80名

**主題：耐火物と製精錬反応**

企画担当;北村信也教授(基盤素材プロセッシング分野)

福山博之教授(表界面反応制御・基板作製研究分野)

共催:日本鉄鋼協会高温プロセス部会精錬フォーラム、資源素材学会東北支部

後援:日本鉄鋼協会東北支部、日本金属学会東北支部

協賛:耐火物技術協会

**プログラム**

- (1) 耐火物の在り方ーその基礎と発展ー:岡山セラミックスセンター・山口明良
- (2) 鉄鋼用耐火物の概要:黒崎播磨・吉富丈記
- (3) ユーザーとしての耐火物技術の研究開発:新日本製鐵・後藤潔
- (4) 高純度鋼の溶製技術と耐火物の影響:JFE スチール・鍋島誠司
- (5) 連铸浸漬ノズル耐火物の課題と最近の介在物付着防止技術:住友金属・塚口友一
- (6) 非鉄金属用耐火物の概要:品川リフラクトリーズ・小形昌徳
- (7) 非鉄製錬炉における耐火物の損傷:三菱マテリアル・田中史人
- (8) 固体酸化物の熔融スラグへの溶解速度:東北大学・丸岡伸洋
- (9) 熔融鉄合金と固体酸化物間の平衡:東北大学・三木貴博

耐火物は金属製錬において欠かせない材料であるが、これまでの技術開発により原単位・原単価とも大きく低減した。今後、さらなる高機能化を目指すには、耐火物そのものだけでなく、使用条件の緩和も含めた製錬操業技術と合わせて研究・開発を進めなければならない。こういった現状認識に立ち、耐火物に関係する技術者・研究者が、鉄鋼と非鉄、メーカーとユーザー、企業と大学の壁を越えて集まり議論する場を提供するために、この講演会を開催した。

その結果、上記のように各分野からバランス良く参加者が集まり、熱心な議論をすることができ相互理解を深められた。また、講演会後の懇親会は、将来の共同研究等へ発展させる可能性を模索する議論もあり、今後に向けて大きな一歩となった。

**The 4th International Symposium on Functional Materials (ISFM2011)**  
**(第4回機能材料国際シンポジウム)**

殷しゅう・佐藤次雄（環境無機材料化学研究分野）

関野 徹・田中俊一郎（高機能ナノ材料創成研究分野）

会期： 平成 23 年 8 月 2 日～8 月 5 日

会場： 東北大学さくらホール、材料・物性総合研究棟 1 号館会議室、仙台国際ホテル

参加者数： 140 名（国内：87 名、国外：13 カ国 53 名）

主催： ISFM2011 実行委員会・東北大学多元物質科学研究所

共催： 東北大学金属材料研究所

協賛： 日本化学会、日本金属学会、日本セラミックス協会、粉体粉末冶金協会、無機マテリアル学会、  
日本 MRS、シンガポール国立大学

主題： 機能性材料に関する最新の研究成果発表・討論と情報の共有

**シンポジウム概要**

本国際シンポジウムでは、今日の社会が直面している環境やエネルギー問題などの様々な課題解決に向け、無機・金属・有機材料といった従来の材料学分野の枠にとらわれることなく多様な機能性材料に関する最新の研究成果を募集し、環境材料、電子材料、エネルギー材料、および生体材料の 4 つの大きなカテゴリに分類して基調講演、招待講演ならびに口頭・ポスター講演発表を行い、参加者間で深く討論を行うと共にこれら最新の情報共有と研究者間の交流を目的として開催した。

・基調講演（5 件）

**(1) Strategies for Controlled Assembly at the Nanoscale**

Prof. Federico Rosei (INRS, University of Quebec, Canada)

The bottom-up approach is considered a potential alternative for low cost manufacturing of nanostructured materials. It is based on the concept of self-assembly of nanostructures on a substrate, and is emerging as an alternative paradigm for traditional top down fabrication used in the semiconductor industry.

We demonstrate various strategies to control nanostructure assembly (both organic and inorganic) at the nanoscale. Depending on the specific material system under investigation, we developed various approaches, which include, in particular: (i) deposition on naturally patterned substrates, which exploit long-range reconstructions that can be used to control the adsorption of organic molecules; (ii) we can control the size and luminescence properties of semiconductor nanostructures, synthesized by reactive laser ablation; (iii) we developed new experimental tools and comparison with simulations are presented to gain atomic scale insight into the surface processes that govern nucleation, growth and assembly; (iv) by controlling inter-molecular interactions, we create specific nanoscale patterns including guest/host architectures; (v) we developed a simple surface modification strategy for biomaterials which enhances biocompatibility; (vi) we devised new strategies for synthesizing multifunctional nanoscale materials to be used for electronics, photovoltaics and catalysis.

Exploiting surface cues, surface mediated interactions, intermolecular forces and molecule-surface interactions we demonstrated the formation of long range ordered patterns in a variety of nanoscale systems, which are potentially interesting for a variety of applications in electronics, biomedicine and energy.

**(2) Properties and Applications of Nanosilicon as a Functional Material**

Prof. Nobuyoshi Koshida (Graduate School of Eng., Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan)

The photonic, electronic, and thermo-acoustic properties of quantum-sized nanosilicon are discussed along with their potential device applications. A significant band gap widening induced in nanosilicon causes an efficient visible luminescence. Under the appropriate surface oxidation, blue phosphorescence has emerged

with a decay time of few-seconds. As a photosensitive material, the nanosilicon layer exhibits an avalanche photoconduction that is attractive for applications to advanced image sensing and photovoltaic conversion.

The property that the nanosilicon diode acts as a ballistic electron emitter is based on an electron acceleration through nanosilicon dot chains interconnected with tunnel oxides. The usefulness of this energetic planar emission has been demonstrated in vacuum (parallel EB lithography; high-sensitivity image pick-up), in atmospheric-pressure gases (negative ion generation in air; VUV emission from Xe), and in solutions (H<sub>2</sub> generation; thin film deposition). The characteristic feature of thermally-induced sound emission from a nanosilicon device has been clarified in both the research of bio-acoustic communication and the development of a broadband digital speaker.

Nanosilicon provides a platform for exploring silicon technology beyond the conventional scaling.

### (3) Bio-Inspired, Smart, Multiscale Interfacial Materials

Prof. Lei Jiang (Institute of Chemistry, CAS, China)

The Bio-inspired smart materials should be a “live” material with various functions like organism in Nature, they must have three essential elements as sense, drive and control. The studies on lotus and rice leaves reveal that a super-hydrophobic surface with both a large CA and small sliding angle needs the cooperation of micro- and nanostructures. Considering the arrangement of the micro- and nanostructures, the surface structures of the water-strider's legs were studied in detail. Accordingly, super-hydrophobic surfaces of aligned carbon nanotube films, aligned polymer nanofibers and differently patterned aligned carbon nanotube films have been fabricated. Many methods had been applied in making superhydrophobic films with multi-functional properties, such as structural colored, transparent and/or conductive superhydrophobic films. Under certain circumstances, a surface wettability can switch between superhydrophilicity and superhydrophobicity, just like in Chinese ancient Taiji philosophy that “Yin” and “Yang”, the two opposing fundamental properties of nature, are switchable. The cooperation between surface micro- and nanostructures and surface modification of poly (N-isopropylacrylamide) gave reversible switching. By grafting the copolymer of temperature-sensitive and pH-sensitive components, a dual-responsive surface can be controlled by either or both of temperature and pH was fabricated. Besides organic surfaces, a series of inorganic switchers were also made. UV light stimulated transition between superhydrophobic and superhydrophilic by aligned ZnO, TiO<sub>2</sub>, and SnO<sub>2</sub> films are successfully prepared respectively. Most recently, we developed a superoleophobic and controllable adhesive water/solid interface which opens up a new strategy to control self-cleaning properties in water. To expand the “switching” concept of the smart 2D surface, we also did a lot of interesting work in 1D system. For example, we discovered the water collection ability of capture silk of the cribellate spider *Uloborus walckenaerius* and then prepared artificial spider silk which will have great applications in water collection. In addition, we developed the novel biomimetic ion channel systems with a variety of intelligent properties (pH responsive, temperature responsive, potassium responsive, zinc activated, and dual-responsive single nanochannels), which were controlled by our designed biomolecules or smart polymers responding to the single external stimulus, provided an artificial counterpart of switchable protein-made nanochannels (highlight by Nature, and Nature China). These intelligent nanochannels could be used in energy-conversion system, such as photoelectric conversion system inspired by rhodopsin from retina or bR, and concentration-gradient-driven nanofluidic power source that mimic the function of the electric eels.

### (4) Challenge, design and development of Li-ion rechargeable batteries for electric vehicles and large scale applications

Prof. Li Lu (Dept. of Mech. Eng., National University of Singapore, Singapore)

Since the first discovery by Sony Co, Li-ion rechargeable batteries have become one of widely used energy storage devices for portable electronic devices and equipment. More recently, due to energy crisis, global

warming and environmental concerns, design and development of suitable Li-ion rechargeable batteries with high energy and power density, and high safety for electric vehicles (EV), hybrid electric vehicles (HEV) and plugged-in electric vehicles (PEV) have become major concerns and challenges. Whether for EV, HEV or PEV, Li rechargeable batteries are the technology bottlenecks and still suffer from low energy density, poor cyclability, and low rate capability. Therefore it is necessary and essential to understand and develop high energy and high power density electrode materials for new Li-ion rechargeable batteries. This presentation provides an overview of current developments and challenges faced of Li-ion rechargeable batteries for EV and large scale application

**(5) Exploitation of novel nanomaterials for thermoelectric, photocatalytic, and battery applications**

Prof. Hongjie Zhang (Changchun Institute of Applied Chemistry, CAS, China)

Interest in researching and producing of new energy materials, including thermoelectric, photocatalytic, and battery materials, has grown fast these days. A facile and quick (5 h) synthesis of impurity-free antimony telluride hexagonal nanoplates by hydrothermal treatment without any organic additives or templates was developed. Film of the nanoplates shows p-type behavior, and exhibit a promisingly high Seebeck coefficient of  $125\mu\text{VK}^{-1}$  at room temperature, which is higher than that of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  bulk crystals or some reported thermoelectric nanostructures. Rectangular  $\text{AgIn}(\text{WO}_4)_2$  nanotubes have been synthesized by a template-free hydrothermal method. The nanotubes bear a white light emission property. The nanotubes show excellent photocatalytic properties for decomposing water to evolve  $\text{H}_2$  and for degrading RhB molecules under UV irradiation. We have synthesized  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  nanoflowers,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanospheres and NiO nanoflowers by simple hydrothermal method. The  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  flowerlike and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  hierarchical microspheres could store hydrogen electrochemically, and a high discharge capacity was measured without any activation requirement under normal atmosphere at room temperature. And electrochemical experiment of NiO in a lithium ion battery indicated that the first discharge capacity of NiO nanoflowers could reach about  $1300\text{mA h g}^{-1}$ . The nanostructures prepared may prove good candidates for the development of inorganic energy materials.

- ・招待講演： 30 件
- ・口頭発表： 42 件
- ・ポスター発表： 34 件

## 第5回 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用

平成23年8月8日-9日，於 東北大学金属材料研究所2号館1F講堂，参加者数：31名

1. はじめに 松岡隆志（東北大金研）  
本共同研究の趣旨および共同研究体制のあり方について説明があった。
2. 窒化サファイア基板を用いたLEDの作製 藤岡 洋（東大生研）  
PSD法によって窒化サファイア基板上にAlN酸化層を形成し，N極性からAl極性へ極性反転を行った．Al極性上に発光素子を作製し，ピーク波長416 nmの明瞭な青色発光を確認した。
3. InNのX線回折強度の温度因子の測定とバンドギャップ温度依存性に関する考察 花田 貴（東北大金研）  
InNのフォノンの二乗平均振幅の温度依存性をX線回折で評価した．さらに，電子の効果を取り除いても，関連物質の中でInNのバンドギャップ温度依存性が小さいことを支持する見積もりをtight binding近似で行った。
4. VPE炉内1000 以上の高温域におけるサファイア表面の挙動 熊谷義直（東京農工大学）  
サファイアの常温・高温熱処理時の表面形状を検討した．その結果，水素と窒素が共存する場合は，1030～1430 熱処理で表面にAlNウィスカが形成される，また，水素はサファイアを分解し，Alガスを生成し，窒素はAlガスと反応してAlNを形成することが明らかとなった。
5. InNの正孔散乱過程 石谷善弘（千葉大学）  
InNについて，赤外光学遷移エネルギーにより，アクセプター活性化エネルギーを得た．非輻射再結合について，p型およびn型での活性化エネルギーを得た．また，p-InNの局在状態について検討した。
6. フェムト秒電子ビームを用いた窒化物半導体の時間分解分光計測(II) 秩父重英（東北大多元研）  
成長条件や膜品質の異なるMOVPE成長したAlNエピタキシャル膜のマクロ領域時間分解カソードルミネセンス(TRCL)計測を行った．その結果，低温における輻射寿命と点欠陥密度に相関性を見出した。
7. GaN表面状態図から見た再構成，H吸着，Mg取り込み 伊藤智徳（三重大学）  
種々の面指数のGaN表面におけるH吸着およびMg取り込みについて，量子論に基づく計算手法を用いて評価した。
8. 窒化物半導体の触媒援用MOVPE成長 山本 勇（福井大学）  
Pt族金属を触媒に用いたMOVPE法によるInNおよびGaNの成長に関する研究について報告があり，成長速度や表面マイグレーションの促進効果があることを明らかにした。
9. 本のエレクトロニクス産業の歴史に学ぶ窒化物半導体開発の未来 天野 浩（名古屋大学）  
日本のエレクトロニクス産業の特徴について説明があったのち，日本の技術力を生かした研究開発の例として，高In組成InGaIn成長に関する研究について報告があった。
10. HVPE法によるInN高速・厚膜成長の予備検討 富樫理恵（東京農工大学）  
MBE法で成長したInN / サファイアテンプレートを用いて，Cl<sub>2</sub>供給分圧の変化によるHVPE InN成長速度の影響について検討した結果について報告があった。
11. n型AlGaIn混晶のプラズモン-LOフォノン結合モード観察とキャリア有効質量の決定 金 廷坤（京都工芸繊維大学）  
Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>InについてLOPC (LO phonon-plasmon-coupled) モード解析を行った．その結果，LOPCモード(L<sup>+</sup>)モードはn-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>In(x ~ 0.67)で明瞭に観察された．また有効質量についても評価した。
12. Ga-Alフラックスを用いたAlNの液相成長とその結晶評価 安達正芳（東北大多元研）  
窒化サファイア基板上にGa-Alフラックスを用いたAlNの液相成長法を試み，LPE-AlN膜のTEMによる転位解析およびCBEDによる極性判定を行った。
13. 終わりに 松岡隆志（東北大金研）

**第2回ベースメタル研究ステーションワークショップ**

平成23年8月19日、於 東北大学多元物質科学研究所事務棟大会議室, 参加者数:31名

**主題：鉄鋼スラグを利用した沿岸部田園地帯の再生**

企画担当;北村信也(基盤素材プロセッシング分野)

伊藤豊彰(農学研究科)

- (1) 鉄鋼生産プロセスとスラグの発生 東北大学多元物質科学研究所 教授 北村信也  
鉄鋼生産プロセスの概要とスラグの必要性、種類、組成、発生量等について概説した。高炉スラグは製鉄所による組成や組織の差はあまりないが、製鋼スラグは製鉄所やその中のプロセスによっても組成が異なる特徴がある。
- (2) 鉄鋼スラグの環境資材としての有用性 新日本製鐵(株) 遠藤公一  
鉄鋼スラグの利用状況について概説した。高炉スラグは水砕されセメント原料として広く用いられている。製鋼スラグは主に路盤材として用いられているが、最近では海洋利用や泥土の改質材としても使われはじめている。
- (3) 鉄鋼スラグを利用した農耕地の塩害対策 東京農業大学 教授 後藤逸男  
転炉スラグ(ミネカル)を用いることで、根こぶ病などの土壌病害防除ができ、その実績も多い。これは、pH を上げるとともに微量要素が供給される効果である。津波で海水に侵された畑に対しても除塩補助・賛成硫酸塩土壌対策として期待できる。

東北大学多元物質科学研究所 窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター  
外国人研究者講演会

平成 23 年 9 月 14 日； 於 東北大学多元物質科学研究所 材料・物性総合研究棟 1 号館 1 階 大会議室；  
参加者数：20 名

*ab initio* Thermochemistry of Solid-State Materials

講演者： Professor Dr. Richard Dronskowski

Chair of Solid-State and Quantum Chemistry, RWTH Aachen, Germany

ドイツ・アーヘン工科大学の Richard Dronskowski 教授による講演会を開催した。計算機科学の発展で、固体物質の比熱や自由エネルギーなど、材料科学に欠かせない熱力学的な基礎データの計算が可能になり、実験的に正確な測定が困難な温度圧力等の条件においてもそれらを比較的高い精度で求めることができる時代が近づいている。今回の講演では、実験サイドの研究者や学生の方々を対象に、計算機による化学熱力学的研究のアプローチを概観し、金属、酸窒化物や酸化物高温超伝導体を例に比熱や自由エネルギー計算結果が紹介され、熱力学的情報に関する計算機科学の貢献についての将来展望が述べられた。



**多元研ミニシンポジウム「第一原理計算科学の最前線」**

平成23年9月30日, 於 東北大学多元物質科学研究所科研S棟, 参加者数 : 25 名

**主題 : 原子・分子およびその凝縮系での計算科学の現状**

## プログラム

08:50-09:00 「はじめに」 上田 潔 東北大多元研

座長 岸本 直樹 東北大院理化

09:00-09:30 「スタウ原子衝突におけるフェッシュバック共鳴状態」 木野 康志 東北大院理化

09:30-10:00 「超短パルス極端紫外光によるヘリウム原子のイオン化」 石川 顕一 東大

10:00-10:15 ―休憩―

座長 奥西 みさき 東北大多元研

10:15-10:45 「凝縮状態を持つ分子の振電励起に対する偏光効果」 菅野 学 東北大院理化

10:45-11:15 「超短レーザーパルスを用いた分子整列・配向の最適制御」 大槻 幸義 東北大院理化

11:15-11:45 ―休憩―

座長 藤井 朱鳥 東北大院理化

11:30-12:00 「強電場中の原子・分子のシーガート状態」 森下 亨 電通大

12:00-12:30 「量子化学的手法による強光子場現象の第一原理シミュレーション」 佐藤 健 東大

12:30-14:00 ―昼食・休憩―

座長 高橋 正彦 東北大多元研

14:00-14:30 「軌道化学ポテンシャルと多電子ダイナミクス」 河野 裕彦 東北大院理化

14:30-15:00 「液体界面での計算分子科学の新展開」 森田 明弘 東北大院理化

15:00-15:15 ―休憩―

座長 渡辺 昇 東北大多元研

15:15-15:45 「量子化学と統計力学の融合による凝縮系の化学過程の自由エネルギー計算」

高橋 英明 東北大院理化

15:45-16:15 「内殻励起分光に対する理論計算」

高橋 修 広島大院理

16:15-16:30 ―休憩―

座長 上田 潔 東北大多元研

16:30-17:30 「シュレーディンガー方程式の解法の発見とそれによる予言学としての量子化学の建設」

中辻 博 量子化学研究協会・東北大多元研客員教授

山本正樹名誉教授追悼講演会  
— 光工学に基づく超精密計測法の開発と応用 —

日時：2011 年 10 月 22 日（土）13:30～15:30

場所：材料・物性総合研究棟 1 号館 1 階大会議室

主催：東北大学多元物質科学研究所

プログラム

- 「X 線結像光学の歩み」  
青木貞雄先生（筑波大学・名誉教授）
- 「透過型 Four Detectors Polarimeter を用いた偏光計測干渉計の開発」  
川畑州一先生（東京工芸大学・教授）
- 「多層膜の開発とその応用」  
木下博雄先生（兵庫県立大学・教授）

第 11 回 X 線結像光学シンポジウム

日時：2011 年 11 月 4 日（金）5 日（土）

場所：東北大学片平さくらホール

主催：X 線結像光学研究会

共催：東北大学多元物質科学研究所

協賛：日本放射光学会、応用物理学会東北支部

協賛企業：真空光学株式会社

プログラム

11 月 4 日（金）

13:00 「開会の挨拶」 柳原美廣（東北大）

講演 I（13：10-14：35）

13:10 「SACLA の現状と展望」 矢橋牧名（理研 放射光科学総合研究センター ビームライン研究開発グループ）

13:35 「X 線自由電子レーザー SACLA 実験用 X 線 2 次元検出器の開発」 初井宇記（理化学研究所）

13:55 「X 線マイクロカロリメータによる宇宙観測と地上応用」  
満田和久（宇宙航空研究開発機構（JAXA）宇宙科学研究所（ISAS））

14:15 「2 次元 X 線検出器の現状と今後の展望」 原 和弘（浜松ホトニクス システム事業部）

14:35 休憩

講演 II（14：50-16：30）

14:50 「極端紫外線リソグラフィ（EUVL）の現状」 木下博雄（兵庫県大 極端紫外線露光研究開発センター）

15:15 「コヒーレントスキャトロメトリー顕微鏡による EUV マスク検査」  
原田哲男<sup>1,3</sup>，中筋正人<sup>1,3</sup>，渡邊健夫<sup>1,3</sup>，永田豊<sup>2,3</sup>，木下博雄<sup>1,3</sup>  
<sup>1)</sup> 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所，<sup>2)</sup> 理化学研究所，<sup>3)</sup> JST-CREST

15:40 「低輝度 EUV 光源を用いた超高精度波面計測」  
大滝桂<sup>1</sup>，八尋威久<sup>1</sup>，小濱禎晃<sup>1</sup>，村上勝彦<sup>1</sup>，大内千種<sup>2</sup>，小原直樹<sup>2</sup>，長谷川雅宣<sup>2</sup>，武田光男<sup>3</sup>  
(1) (株) ニコン，2) キヤノン (株)，3) 電気通信大学

16:05 「レーザープラズマ X 線を用いた密着型軟 X 線顕微鏡による細胞内器官の撮像」  
加道雅孝<sup>1</sup>，岸本牧<sup>1</sup>，石野雅彦<sup>1</sup>，保智己<sup>2</sup>，安田恵子<sup>2</sup>，篠原邦夫<sup>3</sup>  
1) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門，2) 奈良女子大学 理学部，3) 早稲田大学 理工学術院

16:30 休憩

16:40 ポスターセッション

18:00 懇親会（～20:00）

11月5日(土)

## 講演 III (9:00-10:35)

9:00 「SPRING-8 の X 線顕微鏡の現状」 鈴木芳生, 上杉健太郎, 竹内晃久, 寺田靖子, 星野真人 (JASRI)

9:20 「小惑星探査機はやぶさが回収したイトカワレゴリス粒子の初期分析: X 線マイクロ CT の役割」  
土山 明 (大阪大学理学研究科)

9:45 「X 線 STM による 1nm スケール元素分析・顕微観察」 齋藤 彰 (大阪大学大学院工学研究科)

10:10 「Advanced KB ミラーによる結像光学系の構築」  
松山智至 (大阪大学大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻)

10:35 休憩

## 講演 IV (10:50-12:30)

10:50 「結像型 X 線位相コントラスト顕微法」  
渡辺紀生<sup>1</sup>, 橋爪惇起<sup>1</sup>, 辻村貴幸<sup>1</sup>, 岩田俊治<sup>1</sup>, 座間啓介<sup>1</sup>, 青木貞雄<sup>2</sup> (<sup>1</sup> 筑波大数物, <sup>2</sup> 筑波大)11:15 「コヒーレント光イメージング」  
西野吉則, Marcus C. Newton, 木村隆志 (北海道大学電子科学研究所コヒーレント X 線光学研究分野)11:40 「エッジ回折効果を利用した X 線ナノイメージング法の開発」  
高野秀和, 北濱里奈, 中山裕貴, 小西繁輝, 森川美穂, 東宏昭, 下村翔, 辻卓也, 小山貴久, 津坂佳幸, 籠島靖  
(兵庫県立大学大学院物質理学研究科)12:05 「実験室 X 線源を用いた X 線位相差分顕微鏡」  
矢代航<sup>1</sup>, 桑原宏萌<sup>1</sup>, Sébastien Harasse<sup>1</sup>, 水谷治央<sup>2</sup>, 百生敦<sup>1</sup> (<sup>1</sup> 東大院新領域, <sup>2</sup> 東大総括プロ)

12:30 昼食

## 講演 V (14:00-15:15)

14:00 「X-ray imaging with W/C multilayer mirror」  
Kwon Su Chon<sup>1</sup>, Kwon-Ha Yoon<sup>2</sup>, and Yoshiharu Namba<sup>3</sup> (<sup>1</sup>Dept. of Radiological Sci., Catholic Univ. of Daegu, <sup>2</sup>Center for Radiation Imaging Technology, Jeonbuk Technopark, <sup>3</sup>Dept. of Mechanical Eng., Chubu Univ.)14:25 「ASTRO-H 搭載用多層膜スーパーミラー硬 X 線望遠鏡の開発」  
栗木久光 ほか ASTRO-H HXT チーム (愛媛大学理工学研究科)14:50 「広帯域多層膜回折格子を搭載した軟 X 線発光分光システムの開発」  
寺内正己<sup>1</sup>, 高橋秀之<sup>2</sup>, 飯田信雄<sup>2</sup>, 村野孝訓<sup>2</sup>, 小池雅人<sup>3</sup>, 河内哲哉<sup>3</sup>, 今園孝志<sup>3</sup>, 長谷川登<sup>3</sup>, 小枝勝<sup>4</sup>, 長野哲也<sup>4</sup>, 笹井浩行<sup>4</sup>, 大上裕紀<sup>4</sup>, 米澤善央<sup>4</sup>, 倉本智史<sup>4</sup> (<sup>1</sup> 東北大多元研, <sup>2</sup> 日本電子, <sup>3</sup> 原子力機構, <sup>4</sup> 島津製作所)

15:15 休憩

## 講演 (15:30-16:40)

15:30 「硬 X 線による広天走査観測計画 (FFAST)」  
國枝秀世 ほか FFAST ワーキンググループ (名古屋大学大学院理学研究科)

15:50 「X 線の偏光観測計画」 林田 清 (大阪大学大学院理学研究科)

16:15 「マイクロマシン技術による高分解能 X 線望遠鏡」 江副祐一郎 (首都大学東京)

16:40 「閉会の挨拶」 青木貞雄 (筑波大)

## 外国人客員教授講演会

日 時： 11 月 9 日 ( 水 ) 2:10 ~ 3:10  
場 所： 材料物性総合棟 1 号館 4F 会議室  
講 師： Govind S. Gupta 先生 (Indian Institute of Science)  
講演タイトル： 「Development in Iron and Steelmaking in India



講演概要： 東北大学多元物質科学研究所ベースメタル研究ステーションワークショップの一部として外国人客員教授講演会を開催。参加者 24 名。  
インドにおける鉄鋼産業の発展および現在の課題についてご講演いただいた。以下講演概要である。  
インドの鉄鋼生産量は現在世界 5 位だが、数年で中国に次ぐ生産量になることが予想される。BF-BOF、COREX-BOF、DRI-EAF、DRI-EIF、DRI/BF-EAF、MBF-EOF、EAF、EIF、MBF、gas/coal DRI などの多様な製鉄方法が稼働している。インドの石炭は最大 40% の灰分が含まれ、輸入石炭と混合して使用しているが、原単位は 850kg/thm 程度にとどまる。世界では 7 割強が焼結プロセスを経るが、インドは 5 割。DRI 製造は世界一。その理由は 1 ) 高品位鉱石が使用できる、2 ) コークスが使用できない。天然ガスで製造している。  
一人あたりの鉄使用量は 49kg ( 世界は 182kg/人 )、田舎は 3kg/人。莫大な鉄鋼使用量増加可能性を秘めている。国内消費が増加し、輸出は減少傾向。研究開発費は売り上げのわずか 0.24% で、開発体制、人材育成が急務の課題である。

**第3回ベースメタル研究ステーションワークショップ**

平成23年11月9日, 於 東北大学多元物質科学研究所 材料物性総合棟 4F 会議室, 参加者数:24 名

**主題 : Japan-India Workshop on Ferrous Technology**

企画担当; 丸岡伸洋 (基盤素材プロセッシング分野)

**(1) Development in iron and steel technology in India**

Indian Institute of Science  
Visiting Professor at Tohoku University  
Govind S. Gupta

インドにおける鉄鋼産業の発展および現在の課題についてご講演いただいた。インドの鉄鋼生産量は現在世界 5 位だが、数年で中国に次ぐ生産量になることが予想される。インドの石炭は最大 40% の灰分が含まれ、輸入石炭と混合して使用しているが、原単位は 850kg/thm 程度にとどまる。世界では 7 割強が焼結プロセスを経るが、インドは 5 割。DRI 製造は世界一。その理由は 1) 高品位鉱石が使用できる、2) コークスが使用できない。天然ガスで製造している。研究開発費は売り上げのわずか 0.24% で、開発体制、人材育成が急務の課題である。

**(2) Development of Gas-Solid Flow Simulation Model in Blast Furnace by DEM- CFD**

東北大学 博士課程 2 年 夏井俊吾

DEM-CFD モデルを用いることで高炉内ガス-固体流れを予測できる。DEM-CFD モデルの基礎および開発現状についてご講演頂いた。

**(3) Simulation of Blast Furnace Operation with Intensive Hydrogen Injection”**

室蘭工業大学 教授 埜上洋

CO<sub>2</sub> 排出量削減のために水素利用は有望である。鉄鉱石を還元する高炉に水素を吹き込んだ際、吸熱反応により高炉内部の温度は低下することが危惧されており、DEM-CFD モデルを用いて高炉内部の温度分布を推定した。

東北大学多元物質科学研究所 第 20 回素材工学研究懇談会  
平成 23 年 11 月 14 日-15 日、於 東北大学片平さくらホール、参加者数：65 名

主題：—分離操作と高純度精製—

11 月 14 日 (月)

所長挨拶

レアメタルのリサイクル

有価金属回収の予備処理プロセスとしてのメカノケミストリーの応用

粉碎と加熱の組み合わせによる木質バイオマスからの高純度水素製造

機能性微粒子の合成

溶融炉の高効率操業を目指した粒子挙動シミュレーションの開発

金属の高純度精製プロセス

河村純一（東北大学）

岡部 徹（東京大学）

杉辺英考（元 JFE ミネラル）

齋藤文良（東北大学）

今野幹男（東北大学）

三尾 浩（新日本製鐵）

三村耕司（東北大学）

11 月 15 日 (火)

金属中の格子欠陥の TEM/HVEM による研究 —高純度金属の重要性—

陽電子プローブマイクロアナライザーによる金属材料の原子空孔分布計測

超高速 LSI 用低抵抗率 Cu 配線材料の研究

高純度鉄が活躍する鉄シリサイド研究の現状

閉会の挨拶

荒河一渡（大阪大学）

藤浪真紀（千葉大学）

大貫 仁（茨城大学）

前田佳均（京都大学）

福山博之（東北大学）

第 20 回素材工学研究懇談会では、次ページのプログラムに示すように、ベースメタル、レアメタルおよび機能性材料などのプロセス分野における要素技術である分離操作と高純度精製に焦点をあて、活発な研究活動を展開している気鋭の研究者の方々に、最近の研究についてご紹介いただいた。ここで言う分離操作とは、広く材料のリサイクリングから粉碎、また、粒子の合成や粒子挙動解析まで含めた広範な内容を含んでいる。

レアメタルのリサイクリングに関しては、中国が世界埋蔵量の 3 分の 2 を占めるタングステンを取り上げ、その用途、資源状況およびリサイクル技術に関する詳細なレビューがなされている。また、レアメタルの回収技術として、メカノケミストリーを予備処理に適用し、効率よく鉱石や廃触媒から回収する技術が紹介されている。

エネルギー問題に関しても粉碎技術は有用である。クリーンなエネルギー源として水素が期待されているが、水素



原料として化石燃料であるメタンではなく、粉碎と加熱を組み合わせる木質バイオマスを利用する新しい技術が紹介されている。

環境負荷低減を図るための機能性微粒子合成法の開発によって、無機物質と有機物質の複合化と表面処理の技術による多様な構造制御が可能であることが紹介されている。粒子の挙動に関しては、溶鉱炉内の粒子の挙動についてシミュレーションがなされ、溶鉱炉の高効率操業を目指した研究について紹介されている。

一方、高純度精製に関しては、その製造方法から原子レベルの格子欠陥の評価、また、高純度金属のアプリケーションまで一連の研究内容を広く紹介している。

純度 99.9998% 以上の高純度鉄は、陰イオン交換精製と水素プラズマ溶解精製を組み合わせで作られている。このような高純度鉄は、環境半導体として知られる  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の原料として用いられるだけでなく、物質の真の物性を測定する上でも貴重なサンプルである。高純度金属を用いた研究では、格子欠陥に関する評価手法の発展を促し、新しい知見も与えている。また、大型集積回路の高速化・高集積化には、配線材料である Cu 中の不純物低減が欠かせない技術である。

以上のように、本懇談会では、材料プロセスにおける分離操作と高純度精製をとりあげ、この分野において蓄積された知見を学問として整理するだけでなく、今日の私たちが直面する課題を解決する新しい分野への発展性・拡張性について詳細に講演していただき、活発な議論を行った。

なお、本会開催に当たっては、窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センターからご協力をいただいた。記して謝意を表する。

第2回サステナブル理工学研究センターシンポジウム  
— 東北大学 多元物質科学研究所 —  
「ポスト福島ofクリーンエネルギー技術戦略」

平成22年4月東北大学多元研に発足したサステナブル理工学研究センターは素材製造、機能材料・デバイス、環境・エネルギーなど様々な角度から、低炭素社会の実現に向けた物質科学研究を融合的に行う組織です。今回2回目となるセンターシンポジウムではポスト福島ofクリーンエネルギーの実現に向けた技術戦略を討論いたします。多数の方のご参加をお待ちしております。

主催：東北大学多元物質科学研究所サステナブル理工学研究センター

共催：日本鉄鋼協会東北支部、日本金属学会東北支部、化学工学会、資源・素材学会、日本エネルギー学会

1. 日時：11月22日（火）

2. 場所：東北大学多元物質科学研究所 材料物性総合研究棟1号館1階大会議室

（〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1）

3. プログラム（参加費：無料）

9:30-9:35 「多元研所長挨拶」

東北大学多元研：河村 純一

9:35-9:45 「サステナブル理工学研究センター紹介」

東北大学多元研：有山 達郎

セッションⅠ：ポスト福島ofクリーンエネルギー戦略

9:50-10:30 基調講演Ⅰ 「ポスト福島ofエネルギー需給」

（財）エネルギー総合工学研究所：疋田 知士

10:30-11:10 基調講演Ⅱ 「グリーン・エコノミーの展望」

北海道大学経済学研究科：吉田 文和

11:10-11:40 「東北地方の活性化に向けた地球環境問題の再考」

東北大学環境科学研究科：石田 秀輝

11:40-12:10 「素材製造プロセスと環境・地域との共生」

東北大学多元研：有山 達郎

セッションⅡ：ポスト福島ofクリーンエネルギー技術

13:20-14:00 基調講演Ⅲ 「低炭素化技術のシナリオ」

（独）製品評価技術基盤機構：安井 至

14:00-14:40 「CO<sub>2</sub>回収技術の最新技術動向と課題-CCS 実用化に向けて-」（招待講演）

（財）地球環境産業技術研究機構：風間 伸吾

14:40-15:20 「バイオマスの利活用と地域振興」（招待講演）

東京大学農学生命科学研究科：五十嵐 泰夫

休憩（15:20 - 15:40）

15:40-16:10 「地熱エネルギー利用の展望」

東北大学環境科学研究科：土屋 範芳

16:10-16:50 「太陽光発電・風力発電への期待」（招待講演）

（財）エネルギー総合工学研究所：徳田 憲昭

研究交流会（於：多元物質科学研究所事務棟2階 小会議室） 17:00-19:00 （無料）

参加申し込み・問い合わせ先：東北大学多元物質科学研究所 本間 格（高山秘書）

〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1 / TEL&Fax:022-217-5815 / e-mail: takayama@tagen.tohoku.ac.jp



**【第2回サステナブル理工学研究センターシンポジウム開催報告】**

2011年3月11日に起きた東日本大震災は過去半世紀の我が国で起きた最も大きな自然災害であり、その甚大な被害は福島原子力発電所における事故を併発した歴史的惨事に発展した。このような国家緊急事態における市民活動、企業活動の突然の停止やインフラの長期にわたる破壊は市民の安寧な生活を根幹から逸失させるとともに社会のサステナビリティ構築、再生可能エネルギーの加速、環境保護の重要性、東北地域の復興、国家セキュリティの再構築など社会基盤の持続性のあり方に係わる根幹的な問題点を再認識させた。その一方では、アカデミアに対してはレベル7級世界最大の原発事故の大災害を克服し、新しいサステナビリティ構築、環境エネルギー技術の革新、原子力エネルギーを代替する再生可能エネルギーの最先端技術開発等、持続可能エネルギー社会を築くべく科学技術への期待もさらに高まる様相を示している。

このような社会的背景の中で、2011年は東北大を起点とする革新的環境エネルギー技術開発に国民的大きな期待がかけられており、第2回多元研サステナブル理工学研究センターシンポジウムをこの重要な時期に仙台にて開催することにしました。様々な報道で伝えられているように拡散した放射性物質の影響に日々怯えつつ暮らしている東北地区においては地域活性化、自然との共生システム、さらにクリーンエネルギーへのパラダイムシフトが喫緊であり、このような社会からの強い要請のもと本シンポジウムでは経済学、バイオ、素材製造から地熱、太陽光、風力等の自然エネルギーの専門家に参加して頂き、社会存続のためのサステナビリティ技術戦略の有益な議論を大変活発に行うことが出来ました。セッションⅠではポスト福島のクリーンエネルギー戦略に関して、またセッションⅡではポスト福島のクリーンエネルギー技術に関して専門家の基調講演と総合討論を行い、再生可能エネルギーをベースとした持続可能社会の技術戦略の新しいビジョンを東北大多元研から発信することが出来ました。

第2回シンポジウムに参加された関係各位に厚く感謝すると共に、東北大での復興支援研究活動が益々活発化することを祈願させて頂きたく存じます。

## 第4回先進材料に関するフランス研究機関－東北大学共同ワークショップ (Frontier2011)

Fourth French Research Organizations -Tohoku University Joint Workshop on  
Frontier Materials (FRONTIER 2011)

1. 会期 : Dec. 4 (Sun) – 8 (Thur), 2011
2. 場所 : 東北大学片平キャンパス さくらホールおよび材料物性研究 I 棟大会議室
3. 主催 : 東北大学  
世話部局 : 多元物質科学研究所  
組織委員長 : 河村純一 所長・教授  
実行委員長 : 田中俊一郎 教授
4. 参加者 : 総数 1 1 0 人 内大学院生 3 7 人
5. 参加機関・部局  
フランス側 1 2 人  
Ecole des Mines d'Albi-Carmaux 3 人 (内 Univ. Toulouse 兼 1 人)  
INSA Toulouse 1 人  
Univ. Rennes 1 7 人  
Institut des Matériaux Jean Rouxel 1 人  
東北大学  
理学研究科  
工学研究科  
環境科学研究科  
金属材料研究所  
電気通信研究所  
多元物質科学研究所  
WP I – A I MR

### 6. FRONTIER 2011の目的と討議内容 :

- (1)先進材料を扱う日仏の代表的研究機関の研究者が、それぞれの得意分野と技術を基にしたシナジー効果から、立地する地域の産業に根ざした新しくかつ先進的な材料に関する**共同研究を創出する**（現在までに23件）。
- (2)先進材料に関する共通の話題として討議した内容
  1. プロセス工学 : 粉体工学、材料プロセス工学、エネルギー・環境・生体工学、グリーンケミストリー
  2. 先進的な情報・通信のための材料・デバイス : スピントロニクス、フォトリソ、デバイス
  3. 先端材料 : ナノ材料、多機能材料、バイオ・ソフトマテリアル
- (3)日仏研究者の交換留学制度が可能な研究分野の特定、大学院博士課程後期生の Double Degree 取得に関する可能性と制度の模索など教育的相乗効果

7. 講演数：口頭発表 26 件（プログラム添付）  
 ポスター発表：51 件  
 ポスター協力：グローバル C O E (Materials Integration)
8. 出資者 多元物質科学研究所  
 青葉工学会振興会、仙台観光コンベンション協会  
 ホソカワ粉体工学会振興財団  
 4 学会東北支部
9. 次回 2012 年 12 月 2 日 (Sun) – 6 日 (Thurs)  
 仏レンヌ市  
 開催：Univ. Rennes 1 + Ecole des Mines d'Albi 共催  
 テーマを拡張 Energy 材料, コンクリート材料工学 など

参考 1 : **Program and Venue at a glance**

	Morning	Afternoon		Evening
Dec. 4 (Sun)		Registration & Welcome Party (Sakura 1F)		
Dec. 5 (Mon)	Opening Ceremony, Plenary (Sakura 2F)	Workshop (Sakura 2F)		Aperitif (Sakura 1F)
Dec. 6 (Tue)	Workshop (Sakura 2F)	Poster (Sakura 1F)	Earthquake Session	Banquet (Sakura 1F)
Dec. 7 (Wed)	Workshop & Closing Ceremony (Sakura 2F)	Laboratory Tour		Farewell Party (Auditorium)
Dec. 8 (Thu)	Excursion			

参考 2 : **WORKSHOP PROGRAM** (Frontier 2011)

**December 4th, 2011 Sunday** <Sakura Hall 1F>  
 15:00-20:00 **REGISTRATION & WELCOME RECEPTION**

**December 5th, 2011 Monday** <Sakura Hall 2F>  
 9:00-10:30 **OPENING CEREMONY**

**Session I. Materials and Devices for Information/Communication 1****Chair Prof. M. Yamashita**

&lt;Collaboration 1&gt; Phase Transition

11:00-11:30

**“Looking at structural transformation with spatial and temporal high resolution”**Laurent Guérin IPR, U. Rennes 1**“Ultrafast electron and lattice dynamics of photoinduced phase transition”**Shinichiro Iwai Graduate School of Science, Tohoku University

11:30-11:40 Discussion

(11:40-13:20 Lunch)

**Session II. Materials and Devices for Information/Communication 2****Chair Prof. S. Iwai**

&lt;Collaboration 2&gt; Spintronics

13:20-13:50

**“Directing the functionality of a material by light”**Hervé Cailleau IPR, U. Rennes 1**“Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”**Masahiro Yamashita Graduate School of Science, Tohoku University

13:50-14:00 Discussion

&lt;Collaboration 3&gt; Nanodevices

14:00-14:30

**“Polysilicon nanowires compatible with MOS technology for integrated bio-sensing applications”**Anne-Claire Salaün, G. Godem-Wega, E. Jacques, R. Rogel and L. Pichon IETR, U. Rennes 1**“Real-time monitoring of mitochondrial ATP synthesis and hydrolysis by surface infrared spectroscopy”**Michio Niwano RIEC, Tohoku University

14:30-14:40 Discussion

(14:40-15:00 Coffee Break at Foyer)

**Session III. Materials and Devices for Information/Communication 3****Chair Prof. D. Morineau**

&lt;Collaboration 4&gt; Nanoliquids

15:00-15:30

**“Structure of nanoconfined binary liquids”**Ronan Lefort and Denis Morineau IPR, U. Rennes 1**“Organization of Liquids Adsorbed at Solid-Liquid Interfaces in Binary Liquid Mixtures”**Masashi Mizukami, M. Guendouz, D. Morineau, Kazue Kurihara

WPI-AIMR/IMRAM, Tohoku University and CNRS, U. Rennes 1

15:30-15:40 Discussion

&lt;Proposal&gt;

15:40-16:10

**“Atomically controlled processing for group IV semiconductors”**Junichi Murota and Masao Sakuraba REIC, Tohoku University**“Fabrication of Room-Temperature Resonant Tunneling Diode with Atomically Controlled Strained Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>/Si Quantum Heterostructure”**Masao Sakuraba and Junichi Murota REIC, Tohoku University

16:10-16:20 Discussion

17:30-19:30 APERITIF at Sakura Hall 1F

**December 6th, 2011 Tuesday**  
**Session IV. Advanced Materials 1**

<Sakura Hall 2F>

**Chair Prof. M. Umetsu**

<Collaboration 5> Catalyst

9:00-9:30

**“Sendai-Rennes, a road paved with Gold. Recent developments in homogeneous catalysis”**

Pierre van de Weghe SCR, U. Rennes 1

**“Molecular transformation with nanoporous materials skeleton catalysts”**

Naoki Asao WPI-AIMR, Tohoku University

9:30-9:40 Discussion

**Chair Prof. S. Suzuki**

<Collaboration 6> Glass

9:40-10:40

**“Designing glasses to meet specific mechanical properties”**

Tanguy Rouxel, LARMAUR, U. Rennes 1

**“Nano-Power Active Fiber Devices in Electro-Optic Crystallized Glass**

**-nanometric heterogeneity and crystallization in glass-”**

Takumi Fujiwara, Graduate School of Engineering, Tohoku University

**“Hypoeutectic Zr-Based Metallic Glasses with Good Mechanical Properties and Precise Thermoplastic Molding Ability”**

Yoshihiko Yokoyama IMR, Tohoku University

**“Experimental Characterization of Atomic Structure of Metallic Glasses**

Akihiko Hirata and Mingwei Chen WPI-AIMR, Tohoku University

10:40-10:55 Discussion

(10:55-11:10 Coffee Break at Foyer)

**Chair Prof. A. Chiba**

<Collaboration 7> Metals

11:10-11:50

**“Hot working behavior of Co-29Cr-6Mo-0.16N alloy”**

Yunping Li, Ning Tang, Hiroaki Matsumoto and Akihiko Chiba

IMR, Tohoku University

**“Residual stress tensor measurement in micro-area”**

Shun-Ichiro Tanaka IMRAM, Tohoku University

**“New type of Ti-6Al-4V alloy with ultra-fine grained microstructure for enhancing superplasticity”**

Hiroaki Matsumoto, Liu Bin, Yunping Li, Sang-hag Lee, Yoshiki Ono and

Akihiko Chiba IMR, Tohoku University

11:50-12:00 Discussion

(12:00-13:00 Lunch)

**Session V. Advanced Materials 2**

**Chair Prof. S.-I. Tanaka**

<Introduction>

13:00-13:30

**“Presentation of Institut des Matériaux Jean Rouxel from Nantes - Focus on some results on nanotubes based materials”**

Olivier Chauvet Institut des Matériaux Jean Rouxel

13:30-13:40 Discussion

<Proposal>

**“Recombinant Protein Engineering for Biofunctionalization of Nanomaterials”****Mitsuo Umetsu, Tadafumi Adschiri, Izumi Kumagai**

Graduate School of Engineering, Tohoku University

**“Soft Solution Synthesis of ZnO Powders/ Films with Developed Superstructures”****Shu Yin and Tsugio Sato** IMRAM, Tohoku University

14:10-14:20 Discussion

14:30-16:30 **POSTER SESSION** + (Coffee) <Sakura Hall 1F>18:00-20:00 **BANQUET** <Sakura Hall 1F>**December 7th, 2011 Wednesday** <Sakura Hall 2F>**Session VI. Materials Processing****Chair Prof. J. Kano**

&lt;Collaboration 8&gt; Powder Technology

9:00-9:30

**“Mechanochemical Dechlorination of PVC and Formation of Hydroxyapatite from the Residue”****Qiwu Zhang, Junya Kano, Fumio Saito, Michel Baron and Ange Nizhou**

IMRAM &amp; Ecole des Mines d'Albi-Carmaux

**“Green pharmacy: Synthesis of dibenzophenazines by solvent-free co-grinding”****Supplement by Michel Baron** Ecole des mines d'Albi-Carmaux

9:30-9:40 Discussion

&lt;Collaboration 9&gt; Powder Technology

9:40-10:10

**“Experiment and simulation of dry particle coating”****Akira Sato and Michel Baron** EMAC**“Improvement of separability of CuO in flyash by coating with S”****Qiwu Zhang, Junya kano, Fumio Saito, Akira Sato and Michel Baron**

IMRAM and EMAC

10:10-10:20 Discussion

(10:20-10:40 Coffee Break at Foyer)

11:00-11:30 **CLOSING CEREMONY**

(11:30-13:00 Lunch)

14:10- 16:00 **LABORATORY TOURS** (IMR, RIEC, IMRAM, WPI-AIMR)17:00-19:00 **FAREWELL PARTY** <Auditorium>**December 8th, 2011 Thursday**8:30-18:30 **CONFERENCE TOUR** (Hiraizumi-UNESCO World Heritage)

## 3. 会議写真

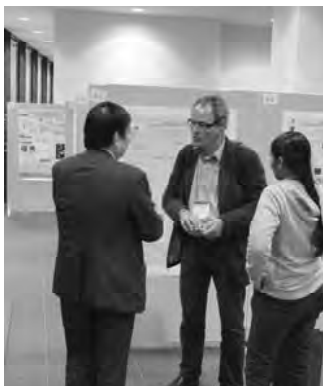


開会式井上総長挨拶



4th French Research Organizations-Tohoku University  
 Joint Workshop on Frontier Materials FRONTIER 2011  
 Dec. 4 (Sun) - 8 (Thu), 2011 Sendai, Japan

開会式後(さくらホール)







国際ワークショップバイオマスの利用による CO<sub>2</sub> 排出削減

平成 23 年 12 月 12 日 13:50-17:45, 於 東北大学多元物質科学研究所管理棟大会議室,

参加者数: 30 名

主題 : 製造業からの CO<sub>2</sub> 排出削減は全世界的な急務である。再生可能エネルギーの利用は、化石燃料の消費を代替し、CO<sub>2</sub> の発生削減に効果的である。再生利用エネルギーとされるバイオマスは世界全体に広く存在し、産業による効果的な燃料利用が望まれている。本ワークショップでは日本、欧州、アジアにおけるバイオマスの利用可能性とその効果的利用法について情報交換を行った。

## (1) “Research activities at Aachen University ”

アーヘン工科大学 Prof. H. W. Gudenau

アーヘン工科大学では、多くの外国人留学生を受け入れ、企業と連携した研究を行っている。製鉄業に関しては炭材の燃焼、鉍石の還元に関する工業試験規模の実験を行い、多くの工業に直結する成果をあげた。また、各種反応のその場観察、シミュレーション等の手法を用いて基礎的な反応解析を行い、プロセス中で起きる素現象についても多くの知見を得ている。

## (2) “Investigation of Usage of Biomass in Steelmaking Research activities at the IEHK in Aachen ”

アーヘン工科大学 Prof. A. Babich

再生可能のカーボンを用いることは、CO<sub>2</sub> エミッション削減に面した鉄鋼業にとって有効な手段である。バイオマスを有効に使うために、化学、物理、機械的性質を向上した木炭の利用が望ましい。アーヘン工科大学では長年バイオマスのガス化、高炉吹込み、自還元性ペレットに関する研究を行ってきた。

## (3) “Properties of biomass and coal blends ”

北京科技大学 Dr. Guo Hongwai

中国においても鉄鋼業からの CO<sub>2</sub> 排出削減は大きな課題である。バイオマスの有効な利用は解決法の一つである。バイオマスチャーを製造するためのバイオマスの事前処理方法と燃焼性の関係を調査した。また実機利用で必要となる、石炭との混合による燃焼性への相互作用を実験により明らかにした。

## (4) “Properties of biomass and coal blends ”

名古屋大学 Dr. Y. Ueki

都市ごみは年間国内で 50 Mt 発生する。大部分は焼却処理されている。この活用は炭材の供給に有効である。都市ごみ由来の炭材、バイオマスチャー、石炭、炭素とヘマタイトによる混合圧粉タブレットの反応性を熱天秤により測定した。

## (5) “Low carbon operation of blast furnace by using high reactive burden ”

東北大学 S. Ueda

バイオマスチャーの炭材内装鉍利用について検討を行った。バイオマスを炭材利用すると反応性が高く、炉内の反応温度域低下に寄与すると考えられる。

## (6) “High-Efficiency Technology of Iron Carburization by using Biomass char in Ironmaking Process ”

九州大学 K. Ohno

鉄鉍石と炭材の反応性は、鉍石の還元挙動、浸炭挙動に影響する。炭材の組織と鉍石との反応性を検討した。

## 第4回ベースメタル研究ステーションワークショップ

国際ワークショップバイオマス利用によるCO<sub>2</sub>排出削減

平成23年12月12日 13:50-17:45, 於 東北大学多元物質科学研究所管理棟大会議室, 参加者数:30名

企画担当; 有山達郎(環境適合素材プロセス研究分野)

主題 : 製造業からのCO<sub>2</sub>排出削減は全世界的な急務である。再生可能エネルギーの利用は、化石燃料の消費を代替し、CO<sub>2</sub>の発生削減に効果的である。再生利用エネルギーとされるバイオマスは世界全体に広く存在し、産業による効果的な燃料利用が望まれている。本ワークショップでは日本、欧州、アジアにおけるバイオマスの利用可能性とその効果的な利用法について情報交換を行った。

## (1) “Research activities at Aachen University”

アーヘン工科大学 Prof. H. W. Gudenau

アーヘン工科大学では、多くの外国人留学生を受け入れ、企業と連携した研究を行っている。製鉄業に関しては炭材の燃焼、鉍石の還元に関する工業試験規模の実験を行い、多くの工業に直結する成果をあげた。また、各種反応のその場観察、シミュレーション等の手法を用いて基礎的な反応解析を行い、プロセス中で起きる素現象についても多くの知見を得ている。

## (2) “Investigation of Usage of Biomass in Steelmaking Research activities at the IEHK in Aachen”

アーヘン工科大学 Prof. A. Babich

再生可能のカーボンを用いることは、CO<sub>2</sub>エミッション削減に面した鉄鋼業にとって有効な手段である。バイオマスを有効に使うために、化学、物理、機械的性質を向上した木炭の利用が望ましい。アーヘン工科大学では長年バイオマスのガス化、高炉吹込み、自還元性ペレットに関する研究を行ってきた。

## (3) “Properties of biomass and coal blends”

北京科技大学 Dr. Guo Hongwai

中国においても鉄鋼業からのCO<sub>2</sub>排出削減は大きな課題である。バイオマスの有効な利用は解決法の一つである。バイオマスチャーを製造するためのバイオマスの事前処理方法と燃焼性の関係を調査した。また実機利用で必要となる、石炭との混合による燃焼性への相互作用を実験により明らかにした。

## (4) “Properties of biomass and coal blends”

名古屋大学 Dr. Y. Ueki

都市ごみは年間国内で50Mt発生する。大部分は焼却処理されている。この活用は炭材の供給に有効である。都市ごみ由来の炭材、バイオマスチャー、石炭、炭素とヘマタイトによる混合圧粉タブレットの反応性を熱天秤により測定した。

## (5) “Low carbon operation of blast furnace by using high reactive burden”

東北大学 S. Ueda

バイオマスチャーの炭材内装鉍利用について検討を行った。バイオマスを炭材利用すると反応性が高く、炉内の反応温度域低下に寄与すると考えられる。

## (6) “High-Efficiency Technology of Iron Carburization by using Biomass char in Ironmaking Process”

九州大学 K. Ohno

鉄鉍石と炭材の反応性は、鉍石の還元挙動、浸炭挙動に影響する。炭材の組織と鉍石との反応性を検討した。

## 第6回 窒化物半導体の高品質結晶成長とその素子応用

平成 23 年 12 月 26 日-27 日

於 東北大学金属材料研究所本多記念館 3 階 視聴覚室, 参加者数: 32 名

1. はじめに 松岡隆志 (東北大金研)  
本共同研究の研究体制のあり方および今年度の成果の取りまとめについて説明があった。
2. 窒化サファイア基板上 PSD-GaN の特性 藤岡 洋 (東大生研)  
PSD 法により成長した AlN 層の低温酸化膜を利用した極性反転プロセスの開発について報告があった。
3. 窒化サファイア基板上 LPE-AlN 膜のツイストドメインとそのシングル化 安達正芳 (東北大多元研)  
Ga-Al フラックスから成長した AlN に存在する面内回転ドメインについて, その成因とドメインの消去法について考察した結果について報告があった。
4. HVPE 法による AlN 成長における転位低減技術とエッチピット評価 三宅秀人 (三重大)  
EPD 法により AlN 膜の転位密度を評価し, エッチピットのサイズにより転位の判別が可能であることを報告した。また, AlN 自立基板上に AlN 厚膜を積層し,  $10^6 \text{cm}^{-2}$  台の高品質 AlN 膜を得たことを報告した。
5. MOVPE 法による AlN 成長におけるサファイア界面の制御と TEM 観察 宮川鈴衣奈 (三重大)  
AlN バッファの成長温度依存性について報告があり, 800~900 °C ではアモルファス状の膜であるのに対し, 1100 °C 以上では, Tilt 揺らぎの小さな AlN 膜であり, かつ, AlN / サファイア界面に AlON 層を形成していることが分かった。また, AlN バッファ層上への高温 AlN 成長についても報告があった。
6. InN の HVPE 成長への原料供給分圧の影響 熊谷義直 (東京農工大学)  
HVPE 法による InN の高速成長と高品質化を目的とした研究について報告があった。アンモニアおよび塩素ガスの供給分圧を増大するとモホロジーが悪化した。また, 成長速度は塩素供給分圧に対して比例して増大し, 膜厚が大きくなるほどツイスト揺らぎは小さくなった。
7. 窒化インジウムのエピタキシャル成長に関する研究の進展 松岡隆志 (東北大金研)  
InN の結晶成長について, 加圧型 MOVPE 装置を開発し, N 極性ウルツ鉱型単相の単結晶薄膜を得た。また, InN と格子整合性の良い基板材料として LaBGeO<sub>5</sub> を見出し, そのバルク結晶の成長を行った。
8. Si(111) 基板上への中間組成 InGa<sub>1-x</sub>N 膜の MOVPE 成長 山本 勇 (福井大学)  
InGa<sub>1-x</sub>N / Si 構造タンデム型太陽電池の実現を目的として, AlN / Si(111) 基板上への InGa<sub>1-x</sub>N 膜の MOVPE 成長を検討した結果および今後の課題について報告があった。
9. InGa<sub>1-x</sub>N 混晶フォノンのラマン散乱研究 金 廷坤 (京都工芸繊維大学)  
ラマン散乱研究によって In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N (x=0.11-0.54) のフォノンスペクトルを観察した結果について報告があった。
10. ワイドギャップ半導体導波路の作製と光学特性 片山竜二 (東北大金研)  
MBE 法による縦 QPM 構造 (極性反転 GaN/AlN/sapphire) の作製および反応性スパッタリング法によって



a-TiO<sub>x</sub> 膜を製膜した横 QPM 構造 (a-TiO<sub>x</sub>/GaN/sapphire) の作製について報告があった

11. フェムト秒電子ビームを用いた窒化物半導体の時間分解分光計測 (III) 秩父重英 (東北大多元研)  
時空間同時分解カソードルミネセンス測定への搭載を目的として光電子銃を開発し, InGa<sub>N</sub> 薄膜について計測を行った結果について報告があった.
12. InN の基礎吸収端エネルギー - 以下の光・電子物性の検討 今井大地 (千葉大学)  
InN について, FTIR の外部光導入機構による PL 測定を極低温および室温下で行い, 0.07eV から InN の基礎吸収端エネルギーを含む 0.8eV 程度までの発光を観測した. これにより, これまで不明であった InN における深い準位に関わるキャリア状態遷移過程の抽出を試みた.
13. 終わりに 福山博之 (東北大多元研)

## 学会発表講演目録

平成 23(2011) 年 1 月–12 月

## 有機・生命科学研究部門

## 生命機能分子合成化学研究分野

## (国際)

- Fumi Nagatsugi  
“Development of Selective Cross-linking Reactions and Evaluation of Antisense Effects”  
Gordon Conference on Nucleic Acids, United state of America, University of New England (Jun 5-10)
- Fumi Nagatsugi, Shinya Hagihara, Shuhei Kusano, Chao Xiao Guang  
“Development of Cross-linking Agents with Highly Selective Reactivity to a Target Base”  
6th Cambridge Symposium on Nucleic Acids Chemistry and Biology, United Kingdom, Cambridge (Sep 4-7)
- Shinya Hagihara, Shuhei Kusano, Chao Xiao Guang, Fumi Nagatsugi  
“Dependency of the Cross-linking Reactivity with 2-Amino-6-vinylpudine on the Neighboring Bases”  
7th Annual Meeting of the oligonucleotides therapeutc society, Denmark, Copenhagen (Sep 8-10)
- S. Kusano, S. Hagihara, T. Moki, F. Nagatsugi  
“Development of Acyclic Nucleoside Analogs with Selective Cross-linking to Guanine”  
The 38th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry, Japan, Sapporo (Nov 19-21)
- F. Nagatsugi, T. Hori, S. Kusano, S. Imoto, S. Hagihara, C.H.Guang  
“Evaluation of the Antisense Effects Using the Reactive Oligonucleotides with High Selectivity to the Target Base”  
8th AFMC International Medicinal Chemistry Symposium “Frontier of Medicinal Science”, Japan, Tokyo (Nov 29–Dec 2)

(国際発表他、5 件)

## (国内)

- 萩原 伸也, 井本 修平, 堀 常晃, CHAO Xiau-guang, 永次 史  
「架橋性オリゴ核酸による遺伝子発現制御」  
第 6 回日本ケミカルバイオロジー学会年会、東京工業大学大岡山キャンパス (5 月 23-25 日)
- 草野修平, 萩原伸也, 茂木琢真, 永次 史  
「効率的遺伝子発現制御を目指した架橋反応性ピリミジン誘導体の開発」  
アンチセンス・遺伝子・デリバリーシンポジウム 2011 大阪 (9 月 1-2 日)
- 草野修平, 萩原伸也, 永次 史  
「架橋反応性ピリミジン誘導体の合成と評価」  
第 5 回バイオ関連化学シンポジウム、筑波 (9 月 12-14 日)
- 永次 史, 萩原伸也, 草野修平, Chao Xiao Guang, 茂木琢真  
「細胞内における遺伝子発現制御を目指した自己活性化架橋反応性核酸の開発」  
第 60 回高分子討論会, 岡山 (9 月 28-30 日)
- 草野修平, 萩原伸也, 茂木琢真, 永次 史  
「グアニンを標的とした架橋反応性ピリミジン誘導体の開発」  
グローバル COE プログラム 分子系高次構造体化学国際教育研究拠点シンポジウム 2011, 仙台 (11 月 19-20 日)

(国内発表他、8 件)

## 生命機能制御物質化学研究分野

## (国際)

- T. Wada  
“Nobel Strategy for External Stimulus Responsible Artificial Nucleic Acids —Toward the Creation of Cancer Cell Specific Gene Therapeutic Oligonucleotides—” (Invited Lecture)  
1st France-Japan Work shop on Bio-Inspired Approaches, Bordeaux, France (Apr 23)
- T. WADA  
“Novel Strategy of Supramolecular Asymmetric Photochirogenesis with Tailor-made Biopolymers as Chiral Reaction Fields” (Invited Lecture)  
The Conference of Photopolymer Science and Technology (CPST) 2011, Chiba, Japan (Jun 24)
- T. Wada  
“External Stimulation Responsive Artificial Nucleic Acids —Toward a Creation of Cancer Cell Specific Oligonucleotide Therapeutics—” (Plenary Lecture)  
The 4th G-COE International Summer School on Biofunctional and Biotechnology, Sendai, Japan (Aug 18)

(国際発表他、5 件)

## (国内)

- 和田健彦  
「生体関連分子をキラル反応場とする超分子不斉光化学反応系の創製」(招待講演)  
光化学討論会 2011, 宮崎 (9 月 7 日)

- 和田健彦  
「細胞内環境応答性人工核酸の創製 –がん細胞特異的遺伝子治療薬の構築を目指して–」(招待講演)  
第5回バイオ関連化学シンポジウム, 筑波 (9月13日)
- 和田健彦, 菅原 唯, 宮地 亜有実, 湊 咲絵, 坂本 清志, 中木戸 誠, 宇井 美穂子, 荒木 保幸, 西嶋 政樹, 津本 浩平, 金原 数, 井上 佳久  
「ファージディスプレイ法を活用した新規超分子 不斉光 反応系の構築」(依頼講演)  
第60回高分子討論会, 岡山 (9月28日)
- 和田健彦, 水谷 達哉, 上松 亮平, 坂本 清志, 荒木 保幸, 山吉 麻子, 村上章  
「ペプチドリボ核酸 - DNA キメラ人工核酸の合成 と核酸認識および遺伝情報発現制御への展開-3」(依頼講演)  
第60回高分子討論会, 岡山 (9月29日)

(国内発表他、17件)

## 生命類似機能化学研究分野

(国際)

- Kazushi Kinbara  
“Multiblock Amphiphilic Molecule as a Mimic of Transmembrane Protein”  
BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S& T-2011, China, Dalian (Oct 23-26)
- Kazushi Kinbara  
“Development of molecular tools for controlling activity of proteins”  
BIT's 2nd Annual World Congress of Nanomedicine-2011, China, Shenzhen (Nov 2-5)
- Tatsuya Shima, Takahiro Muraoka, Kazushi Kinbara  
“Development of Amphiphilic Oligomers Adopting Higher-Order Structures in a Lipid Membrane”  
Global COE Summer School Symposium, 日本, 仙台 (Aug 18-19)
- Shunichi Kawasaki, Takahiro Muraoka, Mihoko Ui, Kouta Adachi, Kazushi Kinbara  
“Development of a structured PEG molecule for protein manipulation”  
Global COE Summer School Symposium, 日本, 仙台 (Aug 18-19)
- 嶋 建也, 村岡貴博, 金原 数  
「二分子膜中に局在化させた両親媒性化合物の機能」  
Global COE Summer School Symposium, 日本, 仙台 (Nov 19-20)

(国内)

- 金原 数  
「高分子の超分子化学と機能物質設計」  
第14回生命化学研究会, 日本, 南紀白浜 (12月2-3日)
- 金原 数  
「生体分子の機能をコントロールする分子ツールの創製」  
第84回日本生化学会, 日本, 京都 (9月21-24日)
- 安達皓太, 村岡貴博, 金原数  
「構造化されたオリゴエチレングリコールの合成」  
日本化学会第91春季年会, 日本, 神奈川 (3月26-29日)
- 河崎俊一, 村岡貴博, 宇井美穂子, 安達皓太, 金原数  
「構造化 PEG 分子の開発とタンパク質マニピュレーションへの応用」  
第5回バイオ関連化学シンポジウム, 日本, つくば (9月12-14日)
- 嶋建也, 村岡貴博, 濱田勉, 森田雅宗, 高木昌宏, 金原数  
「交互両親媒性化合物の二分子膜中での立体構造と機能」  
第60回高分子討論会, 日本, 岡山 (9月28-30日)

(国内発表他、17件)

## 生体高分子化学研究分野

(国際)

- Toru Shimizu, Kenichi Kitanishi, Atsunari Tanaka, Jotaro Igarashi  
“Heme-based Oxygen Sensor Proteins” (Invited Lecture)  
3rd Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry, Parry Sound, Ontario, Canada (May 31-Jun 3)
- Jotaro Igarashi, Kenichi Kitanishi, Toru Shimizu  
“Thiolate Heme and Heme Sensing Functions” (Invited Lecture)  
17th International Conference on Cytochrome P450 Biochemistry, Biophysics and Structure, Manchester, United Kingdom (Jun 26-30)
- Toru Shimizu  
“Molecular Mechanism of Oxygen Recognition of Heme-based Oxygen Sensor Enzymes” (Invited Lecture)  
The 2nd Polish Congress of Biochemistry and Cell Biology, Krakow, Poland (Sep 5-9)

## (国内)

- 高橋泰人, 関本まどか, 田中正洋, 田中敦成, 五十嵐城太郎, 清水透  
「硫化水素によるガスセンサー酵素, Ec DOS, の活性化」  
第 11 回日本 NO 学会学術集会, 東京 (5 月 13-14 日)
- 伊藤徹二, 高橋泰人, 松浦俊一, 角田達朗, 清水 透  
「メソポーラスシリカへのヘム制御 Redox センサータンパク質 (Ec DOS) の固定化とその反応挙動」  
第 11 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台 (12 月 8 日)

## タンパク機能解析研究分野

## (国際)

- M. Ikeda-Saito, T. Matsui, M. Unno  
“Heme oxygenase catalytic mechanism”  
International Symposium on Activation of Dioxide and Homogeneous Catalyst, Japan, Nago (Jul 3-8)
- M. Ikeda-Saito, M. Unno, T. Matsui  
“Heme oxygenase catalytic mechanism”  
15th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC15), Canada, Vancouver (Aug 7-12)
- T. Matsui, M. Ikeda-Saito  
“Ring-opening mechanism of verdoheme by heme oxygenase”  
15th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC15), Canada, Vancouver (Aug 7-12)

## (国内)

- 松井敏高, 海野昌喜, 齋藤正男  
「ヘムオキシゲナーゼによるベルドヘム開環機構を結晶構造解析と理論計算で明らかにする」  
第 13 回生命化学研究会シンポジウム (冬季) 仙台・2011 (1 月 7 日)
- 草間周介, 松井敏高, C. W. Goulding, 秋山公男, 高橋聡, 齋藤正男  
「結核菌由来ヘム分解酵素 MhuD の活性中心構造と酵素活性」  
第 38 回生体分子科学討論会, つくば (6 月 23 日)
- 草間周介, 松井敏高, C. W. Goulding, 秋山公男, 高橋聡, 齋藤正男  
「結核菌由来ヘム分解酵素 MhuD の活性中心構造と反応機構」  
第 44 回 酸化反応討論会, 大阪 (11 月 4-5 日)

## 生物分子機能計測研究分野

## (国際)

- Yuichi Inoue  
“Torque steps of the bacterial flagellar motor induced by temperature control”  
International Symposium: Advanced Science and Technology for Single Molecular Analysis of DNA and Related Molecules, Japan, Kyoto (Jan 24-26)
- Yuichi Inoue, Hajime Fukuoka, Akihiko Ishijima  
“Torque steps of the bacterial flagellar motor induced by heating”  
BLAST XI meeting (Bacterial Locomotion and Signal Transduction), USA, New Orleans (Jan 16-21)
- Hajime Fukuoka, Shun Terasawa, Yuichi Inoue, Takashi Sagawa, Hiroto Takahashi, Akihiko Ishijima  
“Coordinated regulation of flagellar motors on a single Escherichia coli cell”  
BLAST XI meeting (Bacterial Locomotion and Signal Transduction), USA, New Orleans (Jan 16-21)

## (国内)

- 福岡 創, 井上 裕一, 高橋 泰人, 石島 秋彦  
「Consideration of the role of CheZ in the intracellular signaling of Escherichia coli cell」  
第 49 回日本生物物理学会年会, 姫路 (9 月 16-18 日)
- 永田 光範, 松鷹 宏, 井上 裕一, 岡田 健, 石島 秋彦  
「Local heating of myosin motors using single carbon nanotubes」  
第 49 回日本生物物理学会年会, 姫路 (9 月 16-18 日)
- Norihiro Takekawa, Natsumi Nonoyama, Na Li, Takashi Terauchi, Hajime Fukuoka, Seiji Kojima, Michio Homma  
「PomA 変異体を用いた Na<sup>+</sup> 駆動型べん毛固定子のモーターへの集合能の解析」  
第 49 回日本生物物理学会年会, 姫路 (9 月 16-18 日)
- 佐川 貴志, 菊地 由宇, 福岡 創, 井上 裕一, 高橋 泰人, 村岡 貴博, 金原 数, 石島 秋彦  
「Real-time video nanometry and controlled laser irradiation reveals a cellular response time of E. coli cell for chemoattractant」  
第 49 回日本生物物理学会年会, 姫路 (9 月 16-18 日)
- 石島 秋彦  
「単一バクテリアにおける複数のべん毛モーターの走化性応答と相関」  
第 84 回日本生化学会年会 (9 月 21-24 日)

(国内発表他、9 件)

## 生命分子ダイナミクス研究分野

## (国際)

- Satoshi Takahashi  
“Single molecule and ensemble investigations of protein folding dynamics in the time domain from  $30\mu s$  to seconds”  
The 16th Biophysics Conference (May 18-21)
- Kiyoto Kamagata  
“Exploration of energy landscape of protein folding using a novel single-molecule fluorescence method”  
The Complexity of Dynamics and Kinetics in Many Dimensions (Jun 20-24)

(国際発表他、1件)

## (国内)

- Sion Ando, Hiroyuki Oikawa, Kiyoto Kamagata, Kazumasa Sakurai, Yuji Goto, Satoshi Takahashi  
「Imaging and tracking of single BLG molecules in solution」  
第49回日本生物物理学会年会 (9月16-18日)
- Hironao Itabashi, Eriko Mano, Hiroyuki Oikawa, Yasuyuki Araki, Kiyoto Kamagata, Takehiko Wada, Satoshi Takahashi  
「Additives inhibiting the bleaching of fluorophores for the long-time fluorescence observation of single proteins」  
第49回日本生物物理学会年会 (9月16-18日)
- Hiroyuki Oikawa, Kiyoto Kamagata, Issei Iijima, Takahiro Hohsaka, Yoshihiro Sambongi, Satoshi Takahashi  
「Microsecond-resolved time traces of protein conformational change by single-molecule fluorescence detection」  
第49回日本生物物理学会年会 (9月16-18日)
- Kiyoto Kamagata, Toshifumi Kawaguchi, Akinori Baba, Yoshihiro Sambongi, Tamiki Komatsuzaki, Satoshi Takahashi  
「Energy landscape of denatured protein revealed by a new single-molecule fluorescence method」  
第49回日本生物物理学会年会 (9月16-18日)
- 小井川浩之, 鎌形清人, 飯島一生, 芳坂貴弘, 高橋聡  
「マイクロ秒分解一分子蛍光検出による蛋白質構造変化の追跡」  
第38回生体分子科学討論会 (6月23-24日)

(国内発表他、5件)

## 無機材料研究部門

## 高純度材料研究分野

## (国際)

- M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Isshiki  
“Anion-exchange Behavior of Hf(IV) And Zr(IV) In HCl Solutions”  
FRAY International Symposium, Mexico, Cancun (Nov 27-Dec 1)
- Kouji Mimura, Minoru Isshiki  
“Hydrogen Plasma Arc Melting and Refining of Refractory Metals”  
International Symposium of Materials Integration, Japan, Sendai (Dec 1-2)
- Kensuke Fujita, Masahito Uchikoshi, Kouji Mimura, Minoru Isshiki  
“Low temperature oxidation of metal dependence on crystal orientation”  
International Symposium of Materials Integration, Japan, Sendai (Dec 1-2)

## (国内)

- 三村耕司, 宮脇大, 打越雅仁, 一色実  
「金属モリブデンの高純度精製」  
日本金属学会春期大会, 東京 (3月25-27日)
- 打越雅仁, 永橋浩二, 三村耕司, 一色実  
「Hf(IV) 及び Zr(IV) の陰イオン交換樹脂への吸着挙動」  
平成23年度資源・素材関係学協会合同秋季大会, 日本, 堺 (9月26-29日)
- 筒井拓朗, 上殿明良, 天神林和樹, 大島永康, 鈴木良一, 藤浪真紀, 打越雅仁, 鈴木茂, 一色実  
「陽電子プローブマイクロアナライザーと電子線後方散乱回析装置による延性破壊した高純度鉄試験片の分析」  
京都大学原子炉実験所専門研究会「陽電子科学とその理工学への応用」, 京都 (12月1-3日)

## 金属機能設計研究分野

## (国際)

- Nobuhisa Fujita  
“Quantitative analysis of phasons in B40Ti12Ru48”  
The 6th Asian International Workshop on Quasicrystals, 韓国, ソウル (May 30-Jun 2)

## (国内)

- 蔡安邦  
「2011年ノーベル化学賞解説講演「準結晶の発見」



日本化学会 化学フェスタ, 東京 (11 月 16 日)

- 亀岡 聡, 若林 慧, 宮本勘史, 田邊豊和, 蔡安邦  
「自己ナノ組織化複相合金触媒の調製と触媒特性」  
第 108 回触媒討論会 A, 北見 (9 月 21 日)
- 大橋諭, 蔡安邦, 鈴木健次郎, 加藤晃  
「Mg-Cd-Yb 準結晶相と Mg 相の共晶組織と界面観察」  
日本金属学会 2011 年秋期大会, 沖縄 (11 月 7 日)
- 田中怜, 鈴木健次郎, 大橋諭, 蔡安邦  
「Mg-Cd-Yb 合金における一方向凝固法による準結晶/Mg 複合組織の制御」  
日本金属学会 2011 年秋期大会, 沖縄 (11 月 7 日)
- 高野光, 藤田伸尚, 大橋諭, 山根久典, 蔡安邦  
「Al-Pd-TM 系準結晶の構造解析へ向けた Al-Pd-TM 系近似結晶の単結晶作製およびその構造解析」  
日本金属学会 2011 年秋期講演大会, 沖縄 (11 月 7 日)

( 国内発表他、15 件 )

## 環境無機材料化学研究分野

(国際)

- Shu Yin, Tsugio Sato  
“Soft Chemical Synthesis of High Active Visible-light Induced Photocatalysts and their Applications in Environmental Purification”  
Workshop on Recent Trends in Nanoparticle and Photocatalyst Technologies, Changwon (Feb 15)
- Shu Yin, Huihui Li, Tsugio Sato  
“Synthesis of Luminescent Type Photocatalyst with Persistent deNO<sub>x</sub> Ability”  
The 12th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design, Chiang Mai (Jan 10)
- Tsugio Sato  
“Panoscopic assembling of ceramic materials for environmental cleanup and human health”  
Symposium on Advanced Composite Materials, Sendai (Feb 24)
- C. Guo, S. Yin, M. Yan, Y. Ando, T. Sato  
“Synthesis and NIR shielding performance of Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> nanoparticles with tungsten bronze structure by solvothermal reactions in ethanol-acetic acid mixed solutions”  
The 1st International Symposium on Colloids and Materials, Amsterdam (May 9)
- Shu Yin, Tsugio Sato  
“Panoscopic Assembling of Ceramic Materials for Environmental Cleanup by Solvothermal Reaction”  
The 2nd Special Symposium on Advances in Functional Materials, Jeju (Jul 30)

( 国際発表他、16 件 )

(国内)

- 佐藤次雄  
「ソルボサーマル反応による環境調和機能セラミックスの作製」  
公益社団法人日本セラミックス協会 2011 年年会, 浜松 (3 月 17 日)
- 殷シュウ, 佐藤次雄  
「溶液プロセスによる酸化亜鉛の形態と機能性制御」  
公益社団法人日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 札幌 (9 月 7 日)
- 殷シュウ, 果崇申, 佐藤次雄  
「K<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> ナノワイヤの合成と赤外遮蔽特性」  
社団法人日本金属学会 2011 年秋季 (第 149 回) 大会, 沖縄 (11 月 7 日)
- 田中みゆき, 會澤純雄, 平原英俊, 成田榮一, 殷シュウ, 佐藤次雄  
「フルオレセイン / 層状複水酸化物ナノ複合体の合成と細胞内輸送挙動」  
無機マテリアル学会第 123 回学術講演会, 佐賀 (11 月 17 日)
- 木村健志, 殷シュウ, 橋本孝俊, 佐々木淳, 佐藤次雄  
「溶融アルカリ法を用いて合成した (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> の形態と電気特性評価」  
無機マテリアル学会第 123 回学術講演会, 佐賀 (11 月 17 日)

( 国内発表他、38 件 )

## 機能材料微細制御研究分野

(国際)

- Kozo Shinoda  
“Characterization of Local Structure and Chemical State in Materials by using X-ray — Nondestructive Depth Resolved Chemical State Analysis applied Grazing-Exit FY-XAS —”  
Indo-Japanese Workshop on Solid State Ionic Devices (SSID-2011), India, Nagpur (Mar 1)
- Kozo Shinoda, Shun Fujieda, Shigeru Suzuki, B. Jeyadevan  
“Anomalous Thermal Behavior in Polyol Synthesized Nickel Particles”  
The Asia-Pacific interdisciplinary Research Conference 2011, Japan, Tohohashi (Nov)

- Kenji Fukuda, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki, B. Jeyadevan  
“Low Temperature Synthesis of FePt Nanoparticles by Polyol process”  
The Asia-Pacific interdisciplinary Research Conference 2011, Japan, Toyohashi (Nov)
- Shigeru Suzuki, Tomoki Yoshimura, E. P. Kwon, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeo Sato  
“Characteristic Microstructure of Polycrystalline Fe-Mn-C Alloys Deformed by Tensile Test”  
International Conference on Mechanical Behavior of Materials, Italy, Milano (Jun 5-9)
- Eui Pyo Kwon, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki  
“Martensitic Transformation and Texture in Novel bcc Fe-Mn-Al-Ni-Cr Alloys”  
International Conference on Mechanical Behavior of Materials, Italy, Milano (Jun 5-9)

(国際発表他、5件)

## (国内)

- 福田健二, 藤枝 俊, 篠田弘造, 鈴木茂, パラヤチャンドラン ジャヤデワン  
ポリオール法による FePt 合金ナノ粒子の低温合成  
資源・素材学会 東北支部大会, 仙台 (6月)
- 安田悠, 権義杓, 藤枝俊, 篠田弘造, 鈴木茂  
Cu 添加した低合金 TRIP 鋼の力学特性と変形に伴う微細構造変化の解析  
日本鉄鋼協会秋季大会, 大阪 (9月 20-22日)
- 権義杓, 藤枝俊, 篠田弘造, 佐藤成男, 鈴木茂, 佐藤真直  
白色 X 線マイクロビームによる応力負荷した超弾性 Cu-Al-Mn 合金の格子ひずみ測定  
日本鉄鋼協会秋季大会, 大阪 (9月 20-22日)
- 篠田弘造, 丹野健徳, 藤枝俊, 鈴木茂  
多孔質酸化鉄粒子創製のための出発原料設計  
資源・素材学会秋季大会, 日本, 堺 (9月 27-30日)
- 篠田弘造, 佐藤成男, 鈴木茂, 谷田肇, 豊川秀訓, 宇留賀朋哉  
斜出射蛍光 X 線分析による深さ分解組成評価  
第 47 回 X 線分析討論会, 福岡 (10月 28-29日)

(国内発表他、3件)

## 無機材料創製プロセス研究分野

## (国際)

- Hideki Kato, Masato Kakihana  
“Development of Photocatalysts Aiming at Water Splitting and Improvement of Their Activities”  
The 4th International Symposium on Functional Materials (ISFM2011), Sendai, Japan (Aug 2-6)
- Koichiro Ueda, Hideki Kato, Masato Kakihana  
“Investigation into  $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$  Solid Solution Photocatalysts Aiming at Water Splitting Under Visible Light”  
The 4th International Symposium on Functional Materials (ISFM2011), Sendai, Japan (Aug 2-6)
- Satoko Tezuka, Hideki Kato, Yuji Takatsuka, Masato Kakihana  
“Synthesis of the high luminescence yellow  $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphor using a novel water soluble silicon compound”  
The 11th International Meeting on Information Display (IMID2011), Seoul, Korea (Oct 11-15)
- Masato Kakihana, Makoto Kobayashi  
“Design and Synthesis of Inorganic Clusters for Controlled Formation of Fusion Materials”  
The 1st International Symposium on Fusion Materials, Toba, Japan (Oct 16-18)
- Masato Kakihana  
“Synthesis of High Performance Phosphors by Advanced Solution Methods”  
Phosphor safari, Niigata, Japan (Nov 21-23)

(国際発表他、12件)

## (国内)

- 垣花真人  
「新規無機高分子ゲルが切り拓く高機能性セラミックス」  
融合マテリアル：分子制御による材料創成と機能開拓 第 1 回公開シンポジウム, 東京都 (1月 12日)
- 垣花真人  
「水溶液プロセスによるフォトセラミックスの合成と高度機能化：環境調和合成と材料の高機能とは両立するか？」  
第 11 回山梨エレクトロセラミックスセミナー, 山梨市 (7月 1日)
- 垣花真人  
「水溶性ケイ素化合物を用いたナノクリスタルの合成」  
日本セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム, 札幌市 (9月 7-9日)
- 垣花真人  
「新規水溶性ケイ素化合物を用いた水溶液プロセスによる高機能シリケート系蛍光体の合成」  
日本セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム, 札幌市 (9月 7-9日)
- 垣花真人

「白色LED用蛍光体・触媒・電池・セラミックス他各種新規材料の開発・高機能化を目指す 無機材料合成技術」  
情報機構セミナー, 東京都 (12月16日)

(国内発表他、53件)

## ナノスケール磁気デバイス研究分野

(国際)

- T. Kato, Y. Matsumoto, S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, N. Nishizawa, and S. Iwata  
“Time resolved magnetization dynamics and damping constant of sputtered Co/Ni multilayers”  
International Magnetic Conference 2011, Taipei
- Y. Uesaka, Y. Suzuki, O. Kitakami, Y. Nakatani, N. Hayashi and H. Fukushima  
“Switching Time of a Spin in Constant or Linearly Varying Fields”  
International Magnetic Conference 2011, Taipei
- Y. Suyama, N. Kikuchi, S. Okamoto and O. Kitakami  
“Magnetization switching behavior of Co/Pt multilayer dot by in-plane nanoseconds pulse field”  
56th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, Arizona
- S. Okamoto, N. Kikuchi, J. Li, O. Kitakami, T. Shimatsu and H. Aoi  
“Switching behavior of Co/Pt multilayer nanodots under microwave assistance”  
56th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, Arizona
- N. Kikuchi, Y. Murayama, T. Yamaku, S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Murakami and D. Shindo  
“Switching field and microstructure in individual Co/Pt nanosized dots”  
56th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, Arizona

(国際発表他、5件)

(国内)

- 岡本聡, 菊池伸明, 北上修  
「マイクロ波アシスト磁化反転とその反転メカニズム」  
日本磁気学会学術講演会, 新潟
- 岡本聡, 李術, 菊池伸明, 北上修, 島津武仁, 青井基  
「Co/Pt 多層膜ナノドットにおけるマイクロ波アシスト磁化反転実験」(招待講演)  
日本磁気学会学術講演会, 新潟
- 巢山宜裕, 菊池伸明, 岡本聡, 北上修  
「Co/Pt 多層膜ドットアレイの面内パルス磁場による磁化反転実験」  
日本磁気学会学術講演会, 新潟
- 菊池伸明, 村山友祐, 山来達, 岡本聡, 北上修, 村上恭和, 進藤大輔  
「Co/Pt 多層膜ドットアレイの反転磁場分散」  
日本磁気学会学術講演会, 新潟
- 李術, 菊池伸明, 岡本聡, 北上修, 島津武仁, 青井基, 加藤剛志, 岩田聡  
「Co/Pt 多層膜の強磁性共鳴と緩和定数評価」  
日本磁気学会学術講演会, 新潟

(国内発表他、5件)

## プロセスシステム工学研究部門

### 基盤素材プロセッシング研究分野

(国際)

- Shin-ya Kitamura  
“Development of the Japanese Steel Refining Technology in these 15 Years”  
Proceedings of the 6th European Oxygen Steelmaking Conference, Stockholm, Sweden, USB (Sep)
- Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Nobuhiro Maruoka and Katsunori Yamaguchi  
“Strategy to Recover Valuable Elements from Steel Scrap and Steelmaking Slag”  
Proceedings of Fray International Symposium, Cancun, Mexico, CD-ROM (Nov)
- Shin-ya Kitamura  
“Improvement of reaction rate in steelmaking process”  
Proceedings of International Conference on Advanced Materials and Materials Processing, Kharagpur, India, CD-ROM (Dec)
- H. Shibata, S. Kitamura and T. Emi  
“Application of confocal scanning laser microscopy to process metallurgy”  
Proceedings of the Roderick Guthrie Honorary Symposium on Process Metallurgy, pp.223-225, Montreal, Canada (Jun)
- H. Shibata, A. Harada and S. Kitamura  
“Change in chemical composition and morphology of deoxidation products in iron based alloy by heat treatment at 1473K”  
Proceedings of the Richard J. Fruehan Symposium, Physical Chemistry of Sustainable Metals, pp.399-402, Pittsburgh, USA (Jun)

(国際発表、他9件)

## (国内)

- 寺床拓也, 丸岡伸洋, 柴田浩幸, 北村信也  
「 $(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot (3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$  固溶体の溶出挙動に及ぼす固溶体組成比及び水溶液 pH の影響」  
日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 「材料とプロセス」, 24 p.154, 東京 (震災により中止)
- 高橋浩一, 丸岡伸洋, 柴田浩幸, 北村信也, 菊池直樹, 岸本康夫  
「溶銑脱硫における溶銑/マルチフェーズフラックス間での硫黄の移動挙動」  
日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 「材料とプロセス」, 24 p.214, 東京 (震災により中止)
- 石川瑛, 丸岡伸洋, 柴田浩幸, 北村信也  
「溶融スラグに対する固体フラックスの溶解速度」  
日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 「材料とプロセス」, 24 p.216, 東京 (震災により中止)
- 丸岡伸洋, 北村信也, 柴田浩幸, 小野慎平  
「水素直接製鋼における固体鉄-溶融スラグ間のリン分配」  
日本鉄鋼協会第 162 回秋季講演大会, 「材料とプロセス」, 24 p.580, 大阪大学 (9 月 20-22 日)
- 石井康太郎, 北村信也, 柴田浩幸, 丸岡伸洋, 宋徳鏞  
「KCl-LiCl-NaCl 系溶融塩中における Pb 及び Al-Cu の界面張力測定」  
第 32 回熱物性シンポジウム, 慶応大学 (11 月 21-23 日)

(国内発表、他 8 件)

## 機能性粉体プロセス研究分野

## (国際)

- Fumio Saito  
“Mechanical Activation”  
IFPRI Strategic Workshop, Comminution Research Needs, Amsterdam, Netherland (March 8-9)
- Rikio Soda, Junya Kano, Fumio Saito  
“Beads Motion In Stirred Grinding Simulated by DEM”  
The 9th international meeting of pacific rim ceramic societies, Australia, Cairns (Jul 10-14)
- Qiwu Zhang, Fumio Saito  
“Grinding and its applications toward environmental science”  
The 6th International Conference on Waste Management and Technology, China, Suzhou (Aug 30 - Sep 1)
- Qiwu Zhang, Junya Kano, Fumio Saito  
“Futuristic energy created from cellulose-based biomass by its thermal decomposition with an aid of mechanochemical treatment”  
VII International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying INCOME 2011, Montenegro, Herceg Novi (Aug 31 - Sep 3)
- S.Ishihara, J.Kano, F.Saito  
“Granulation behaviour of powder in a pan-type granulator and granules motion simulated by DEM”  
8th European Congress of Chemical Engineering together with ProcessNet-Annual Meeting, Germany, Berlin (Sep 25-29)

(国際発表、他 9 件)

## (国内)

- 加納純也  
「ボールミル, ビーズミルによる粉砕操作の設計」  
文部科学省地域イノベーションクラスタープログラム (グローバル型) 京都環境ナノクラスター (2 月 25 日)
- 加納 純也  
「レア金属の回収に貢献する粉砕プロセス」  
化学工学会第 76 年会, 日本, 東京 (3 月 22-24 日)
- 張 其武  
「バイオマスエネルギー利用における粉砕操作の活用」  
粉体工学会 2011 年度春期研究発表会, 日本, 東京 (5 月 24-25 日)
- 齋藤文良  
「粉砕による機械的活性について」  
粉体工学会第 47 会夏期シンポジウム, 姫路 (8 月 8-9 日)
- 加納 純也  
「DEM シミュレーションによる粉体プロセスの革新的設計法」  
第 24 回秋季シンポジウム (公益社団法人日本セラミックス協会), 日本, 札幌 (9 月 7-9 日)

(国内発表、他 24 件)

## 高機能ナノ材料創成研究分野

## (国際)

- Shun-Ichiro Tanaka  
“Nanostructure Grown in the Excited Reaction Field of Ion/Electron Beam Irradiation”  
The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim9), Cairns (Jul 10-14)
- Shun-Ichiro Tanaka

“Nano/Micro-structure Grown in the Excited Reaction Field of Ion and Electron Beam Irradiation”  
4th International Symposium on Functional Materials (ISFM2011) Sendai (Aug 2-5)

- Shun-Ichiro Tanaka  
“Measured Residual Stress Tensor Distribution around Brazed Ceramic/Metal Interfaces”  
European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2011), Montpellier, France (Sep 12-15)
- Tohru Sekino, Youn-Gyu Han, Takafumi Kusunose and Shun-Ichiro Tanaka  
“Structure-controlled Synthesis of Conductive-polymer-based Nanohybrids and their Electrical Functions”  
The 2nd International Symposium on Hybrid Materials and Processing (HyMap2011), Busan (Oct 27-29)
- Tohru Sekino, Jang-Yul Kim, Shun-Ichiro Tanaka  
“Architecture and Functions Tuning of Oxide Nanotubes for Solar Energy Conversion”  
The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim9), Cairns (Jul 10-14)

(国際発表、他 2 件)

(国内)

- 関野徹, 朴動鎮, 金長烈, 田中俊一郎 (招待講演)  
「酸化チタンナノチューブの創成とその光化学機能」  
平成 23 年度化学系学協会東北大会ナノマテリアルコロキウム, 仙台 (9 月 17 日)
- 関野徹, 朴動鎮, 田中俊一郎 (招待講演)  
「Sm 固溶による TiO<sub>2</sub> ナノチューブの光学および化学的機能化」  
日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム合同セッション「世界化学年」記念 - セラミックスのケミカルプロセス -, 札幌 (9 月 7-9 日)
- 千葉 雅樹, 田中 俊一郎  
「Ag 圧延板への Ar イオン照射により創成したナノ・マイクロ突起体」  
日本金属学会秋期大会 (第 149 回) 一般講演「励起反応場」, 講演概要集 p.242, 沖縄コンベンションセンター (11 月 8 日)
- 朴動鎮, 関野徹, 田中俊一郎  
「固溶制御によるチタニアナノチューブへの光学機能付与」  
日本金属学会秋期大会 (第 149 回) 一般講演「励起反応場」, 講演概要集 p.251, 沖縄コンベンションセンター (11 月 8 日)
- 佃諭志, 田中俊一郎, 関修平, 麻野敦資, 杉本雅樹, 吉川正人  
「単一粒子ナノ加工法における無機粒子内包高分子ナノワイヤーのサイズ制御」  
日本金属学会秋期大会 (第 149 回) ポスターセッション, 講演概要集 p.675, 沖縄コンベンションセンター (11 月 8 日)

(国内発表、他 5 件)

## 超臨界ナノ工学研究分野

(国際)

- Tadafumi Adschiri  
“Super hybrid nanomaterials”  
Fifth international conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN-5), New Zealand, Wellington (Feb 7-11)
- Tadafumi Adschiri  
“Supercritical Route for Super Hybrid Nanomaterials”  
International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2011), Singapore (Jun 27 - Jul 1)
- Tadafumi Adschiri  
“Supercritical Route for Super Hybrid Materials”  
4th International Symposium on Functional Materials, sendai (Aug 2-6)
- Tadafumi Adschiri  
“Supercritical Fluid Technology for Green Materials - Supercritical Route for Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles?”  
Super green 2011, CHINA, Beijin (Aug 27-28)
- Seiichi Takami  
“Synthesis of surface-modified metal oxide nanocrystals and their assembly to realize various materials”  
Zing Conference - Nanomaterials Conference, Mexico, Cancun (Nov 28 - Dec 2)

(国際発表他、9 件)

(国内)

- 阿尻雅文, 高見誠一, 新井智宏, 石川佳澄, 上田正孝, 上野真孝, 大島英紀, 中川孝行, 福島敬二, 前田重之, 宮田建治, 森下丈弘, 山縣利貴  
「超ハイブリッド材料技術開発」  
INCHEM TOKYO 2011, 日本, 東京 (11 月 16-18 日)
- 阿尻 雅文  
「超臨界法による有機修飾ナノ粒子合成と超ハイブリッド材料創製」  
第 8 回 JEITA 電子材料セミナー ~ 国内外再生可能エネルギーとグリーンイノベーションに貢献する最先端材料の最新動向 ~, 東京 (11 月 21 日)
- 有田稔彦, 樋高英嗣, 南公隆, 名嘉節, 阿尻雅文  
「オレイン酸修飾 FePt ナノ粒子の超臨界水熱合成」  
第 43 回化学工学会秋季大会 (9 月 14-16 日)

- 高見誠一, 杉岡健一, 塚田隆夫, 阿尻雅文, 杉本勝美, 竹中信幸, 齊藤泰司  
「中性子線を用いた流通式超臨界水熱合成装置における管内混合・流動状態のその場観察」  
化学工学会 第43回秋季大会, 日本, 名古屋 (9月14-16日)
- 高見 誠一  
「表面修飾金属酸化物ナノ結晶の水熱合成, 集積と機能化」  
日本セラミックス協会 第24回秋季シンポジウム, 日本, 札幌 (9月8-9日)

(国内発表他、10件)

## 光物質科学研究分野

(国際)

- Shunichi Sato  
“Enhancement of Lateral Resolution in Confocal Microscopy by a Vector Beam”  
International Symposium on Super-Resolution Imaging 2011, Japan, Hamamatsu (Dec 12)
- Takahiro Nakamura, Yuliati Herbani, Shunichi Sato  
“Fabrication of gold-platinum alloy nanoparticles by high-intensity laser irradiation of aqueous solution”  
Photonic West, USA, San Francisco (Jan 22-27)
- Yuichi Kozawa, Shunichi Sato  
“Enhanced Detection of a Longitudinal Electric Field for a Linearly Polarized Gaussian Beam”  
Advanced Solid State Photonics 2011, Turkey, Istanbul (Feb 13-16)
- Yuliati Herbani, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato  
“femtosecond laser-induced synthesis of colloidal AuAg nanoalloys from aqueous mixture of metallic ions”  
The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) 2011, United States, San Diego (Feb 27 - Mar 3)
- S. Vyas, Y. Kozawa, S. Sato  
“Self-Healing of Vector Bessel-Gauss Beam in High Numerical Aperture Focusing”  
Conference on Lasers and Electro-Optics/Europe, Germany, Munich (May 22 -26)

(国際発表他、10件)

(国内)

- 佐藤俊一  
「ベクトルビームの集光特性」  
応用物理学関係連合講演会, 厚木 (3月24-27日)
- 中村貴宏, 佐藤俊一  
「水溶液への高強度レーザー照射による金属・合金シングルナノ粒子の作製」  
ミニシンポジウム「液相中の固体とレーザー光との相互作用: ナノ材料作製のための基礎から応用」, 高松 (6月11-12日)
- 佐藤俊一  
「スカラービームとベクトルビーム」  
応用物理学学会学術講演会, 山形市 (8月29日-9月2日)
- 一本嶋佐理, 日比輝正, 小澤祐市, 洞内響, 佐藤綾耶, 栗原誠, 橋本信幸, 横山弘之, 佐藤俊一, 根本知己  
「高次径偏光ビームによる超解像イメージング」  
第20回日本バイオイメーjing学会学術集会, 千歳 (9月1-2日)
- 竹内龍志, 小澤祐市, 佐藤俊一  
「利得分布制御されたc軸カットNd:YVO<sub>4</sub>レーザーからの高次ベクトルビーム発振」  
応用物理学学会東北支部学術講演会, 盛岡 (12月1-2日)

(国内発表他、16件)

## ハイブリッドナノ粒子研究分野

(国際)

- Yuichiro Yamazaki, Masafumi Nakaya, Kohji Omata, Muneyoshi Yamada, Atsushi Muramatsu  
“Dealumination of H-ZSM-5 through Regeneration of Their Nanostructure to Promote Catalytic Activity”  
2011 MRS Fall Meeting & Exhibit, USA, Boston (Nov 28 - Dec 2)
- Masafumi Nakaya, Itaru Tanaka, Atsushi Muramatsu (ポスター賞受賞)  
“Random dope of transition metal ion into CdS nanoparticles in zincblende phase and their magnetic properties”  
12th Japan-Australia Colloid and Interface Science Symposium in Cairns, Australia, Cairns (Nov 21-23)
- Atsushi Muramatsu, Kiyoshi Kanie, and Takafumi Sasaki  
“Solvothermal Synthesis of Highly Crystalline Monodispersed ITO Nanoparticles with Cubic Shape in the Gel-Sol Method for Transparent Conductive Oxide Film”  
8th European Congress of chemical Engineering, ICC Berlin, Germany (Sep 25-29)
- Masaki Matsubara, Kiyoshi Kanie, Xiangbing Zeng, Feng Liu, Goran Ungar, and Atsushi Muramatsu  
“Liquid-crystalline Organic-inorganic Hybrid Dendrimer: Dendron-promoted Self-organization of Gold Nanosphere”  
25th European Colloid and Interface Society, Germany, Berlin (Sep 4-9)
- Kiyoshi Kanie (Invited lecture)  
“Phospholipids with a Thermotropic Liquid-Crystalline Moiety: Development of Stimuli-Responsive Active Membrane”

Advances display materials & devices 2011 (ADMD2011), Kumamoto University, Japan, (Jun 30 - Jul 1)

(国際発表他、12 件)

(国内)

- 君島健之, 中谷昌史, 蟹江澄志, 村松淳司 (ポスター賞受賞)  
「形態・サイズ制御された  $\text{SrTiO}_3$  ナノ粒子の液相合成とその光触媒能」  
第 108 回触媒討論会, 日本 (9 月 20-22 日)
- 西田 怜, 中谷昌史, 村松淳司  
「表面酸化処理による不動態化鉄ナノ粒子の調製とその安定性」  
化学系学協会東北大会 2011, 日本 (9 月 17-18 日)
- 山崎裕一郎, 小俣光司, 山田宗慶, 中谷昌史, 村松淳司  
「DME からのオレフィン合成反応における ZSM-5 触媒の再生前後での活性評価」  
石油学会第 60 回研究発表会, 日本 (5 月 17 日)
- 蟹江澄志 (招待講演)  
「有機無機ハイブリッドナノ粒子が形成する液晶秩序」  
日本液晶学会ソフトマターフォーラム/高分子学会九州支部有機材料研究会, 日本, 福岡 (8 月 11 日)
- 蟹江澄志 (招待講演)  
「リン脂質部位を有するリオトロピック液晶の合成と外場応答性評価」  
第 1 回ソフトマター研究会, 日本, 京都 (8 月 4 日)

(国内発表他、16 件)

## エネルギーシステム研究分野

(国際)

- N. Sato  
“Extraction of Refractory Metals by Low Temperature Fluorination Method”  
Fray Int. Symp. Metals Mater. Proc. Clean Environment, Mexico, Cancun (Nov 27 - Dec 1)
- N. Sato, T. Ohnishi, A. Kirishima  
“Recovery of Nuclear Materials and Rare-earths by Sulfide Method”  
Fray Int. Symp. Metals Mater. Proc. Clean Environment, Mexico, Cancun (Nov 27 - Dec 1)
- Nobuaki Sato, Akira Kirishima, Junya Kano, Fumio Saito  
“Phase Change of Rare-earth and Uranium Oxides by Mechano-chemical Treatment Using Carbon Disulfide”  
The 11th Int. Symp. East Asian Resources Recycling Technology, (EARTH2011), Taiwan, Kaohsiung (Oct 31 - Nov 4)
- Nao Tsutsui, Akira Kirishima, Nobuaki Sato  
“Separation of Rare-earths from Nuclear Fuel by Sulfide Dissolution Method”  
The 11th Int. Symp. East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2011), Taiwan, Kaohsiung (Oct 31 - Nov 4)
- N. Sato, T. Ohnishi, A. Kirishima  
“Behavior of Fission Products in Sulfide Reprocessing Process”  
Global 2011, Japan, Chiba (Dec 11-14)

(国際発表他、5 件)

(国内)

- 佐藤修彰, 増田雄一, 桐島 陽  
「 $\text{CS}_2$  による重希土類酸化物の硫化挙動」  
日本原子力学会「2011 年秋の大会」, 日本, 北九州 (9 月 19-22 日)
- 桐島 陽, 佐藤修彰, 山岸 功, 森田泰治  
「次世代燃料サイクルのための高レベル廃液調整技術開発 -(10) Pd(II) 協同効果抽出系の熱力学研究-」  
日本原子力学会「2011 年秋の大会」, 日本, 北九州 (9 月 19-22 日)
- 筒井菜緒, 桐島 陽, 佐藤修彰  
「表面錯体モデルによるアルミナのプロトン化反応の熱力学的研究」  
日本原子力学会「2011 年秋の大会」, 日本, 北九州 (9 月 19-22 日)
- 大槻 勤, 菊長英寿, 泉 雄一, 桐島 陽, 佐藤修彰, 村松康行, 大野 剛, 佐藤 守, 阿部 充, 阿部和博  
「樹園地における放射性ヨウ素および放射性セシウムによる汚染状況」  
第 55 回放射化学討論会, 長野 (9 月 20-21 日)
- 沼倉正彦, 佐藤修彰, カトリンベサダ, 根津篤, 赤塚洋, 松浦治明  
「アルカリ金属、アルカリ土類金属溶融フッ化物中におけるトリウムイオンの局所構造解析」  
電気化学春の大会 (3 月)

(国内発表他、8 件)

## 計測研究部門

## 電子分子動力学研究分野

(国際)

- Kentaro Sakai  
“Experimental observations of interatomic Coulombic decay after multiple ionization in rare-gas clusters”  
The 2011 International Workshop on Photoionization, USA, Las Vegas (May 22-25)
- Kiyoshi Ueda  
“Multiphoton processes in atoms, molecules, and clusters by FEL pulses”  
12th International Conference on Multiphoton Processes (ICOMP12), Japan, Sapporo (Jul 3-6)
- Kiyoshi Ueda  
“Experiments at Spring-8 FEL: From EUV to X rays”  
The 5th International Symposium “Atomic Cluster Collisions”, Germany, Berlin (Jul 20-25)
- Kiyoshi Ueda  
“Multiphoton processes in atoms and molecules by FEL pulses”  
I-SWAMP 2011, Ireland, Dublin (Jul 21-23)
- Kiyoshi Ueda  
“FEL experiments in Japan: from EUV to X-rays”  
New Frontiers in Atomic, Molecular and Cluster Physics and Chemistry, Italy, Trieste (Nov 14-15)

(国際発表他、24 件)

(国内)

- 上田 潔  
「XFEL が拓く原始分子物理の最先端」  
日本真空協会関西支部, 日本, 大阪 (10 月 12 日)
- 大内 孝雄, 坂井 健太郎, 樋口 格, S. Stoychev, 福澤 宏宣, 永谷 清信, 八尾 誠, T. Mazza, M. Schoffler, A. Kuleff, L. S. Cederbaum, 為則 雄祐, 齋藤 則生, 上田 潔  
「Ar ダイマー三重イオン化後の ICD 過程と ETMD 過程」  
第 24 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, つくば (1 月 7-10 日)
- 山田綾子, 福澤宏宣, 本村幸治, Wang Chuncheng, Liu Xiao-Jing, 奥西みさき, 上田 潔, 永谷清信, 岩山洋士, 杉島明典, 溝口悠里, 八尾 誠, 齋藤則生, Rudenko Artem, Foucar Lutz, Kurka Moritz, Kuehnel Kai-Uwe, Jiang Yuhai, Moshhammer Robert, Ullrich Joachim, Oliver Herrwerth, Matthias Lezius, Matthias Kling, Achim Czasch, Doerner Reinhard, Feifel Raimund, Piseri Paolo, Mazza Tommaso, Devetta Michele, Coreno Marcello, Belkacem Ali, 石川顕一, 永園 充, 東谷篤志, 登野健介, 矢橋牧名, 石川哲也, 大橋治彦, 木村洋昭, 富樫 格, 仙波泰徳, Gryzlova Elena, Strakhova Svetlana, Grum-Grzhimailo Alexei, Kabachnik Nicolai  
「EUV-FEL による原子・分子の多光子吸収過程」  
第 24 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, つくば (1 月 7-10 日)
- 永谷清信, 岩山洋士, 杉島明典, 溝口悠里, 八尾 誠, 福澤宏宣, Liu XiaoJing, 本村幸治, 山田綾子, 奥西みさき, 嶋田浩三, 上田 潔, 齋藤則生, Paolo Piseri, Tommaso Mazza, Michele Devetta, Marcello Coreno, 永園 充, 富樫 格, 登野健介, 矢橋牧名, 石川哲也, 大橋治彦, 木村洋昭, 仙波泰徳  
「EUV-FEL 照射によるキセノン・クラスターのイオン化抑制」  
第 24 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, つくば (1 月 7-10 日)
- 坂井健太郎, 大内孝雄, 福澤宏宣, Liu XiaoJing, 奥西みさき, 上田 潔, 岩山洋士, 永谷清信, 八尾 誠, 鈴木 功, 森下雄一郎, 齋藤則生, 樋口 格, 為則雄祐  
「Ne クラスターにおける光電子放出とオージェ緩和後の ICD 電子放出」  
第 24 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, つくば (1 月 7-10 日)

(国内発表他、3 件)

## 量子電子科学研究分野

(国際)

- M. Takahashi (招待講演)  
“Towards understanding of molecular effect in (e,2e) cross sections at large momentum transfer”  
International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics, Ireland, Dublin (Aug 4-6)
- N. Watanabe, M. Takahashi (招待講演)  
“Binary (e,2e) study of multi-center interference effects on electron momentum densities of CF<sub>4</sub> and CCl<sub>4</sub>”  
International Symposium on (e,2e), Double Photoionization and Related Topics, Ireland, Dublin (Aug 4-6)
- M. Takahashi (招待講演)  
“Electron momentum spectroscopy: a useful means for investigating the electronic structure of matter, dynamics in binary (e, 2e) reactions”  
27th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Japan, Tokyo (Jun 8-10)
- N. Watanabe (招待講演)  
“Angle-resolved electron energy loss spectroscopy study on the valence-shell electronic excitations of molecules”  
14th Asian Chemical Congress 2011, Thailand, Bangkok (Sep 5-8)
- M. Yamazaki, H. Satoh, N. Watanabe, D. B. Jones, M. Takahashi



“Oscillation involved in (e,2e) cross sections of H<sub>2</sub> at large momentum transfer”

XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, UK, Belfast (Jul 27 - Aug 2)

(国際発表他、5件)

(国内)

- 高橋正彦 (招待講演)  
原子分子による高速電子の非弾性散乱  
第36回原子衝突研究協会年会シンポジウム「電子衝突研究の軌跡と未来」, 新潟 (8月17-19日)
- 渡邊昇, 山崎優一, 高橋正彦 (招待講演)  
高速電子衝撃実験で探る分子の電子状態  
平成23年度 化学系学協会東北大会 物理化学コロキウム, 仙台 (9月17日)
- 山崎優一 (招待講演)  
分子座標系光電子角度分布測定による内殻光イオン化ダイナミクスの研究  
第36回原子衝突研究協会年会第12回若手奨励賞受賞記念講演, 新潟 (8月17-19日)
- 渡邊昇 (招待講演)  
配向分子の電子エネルギー損失分光による励起分子の電子状態の研究  
山田科学振興財団 2011年度研究交歓会, 東京 (5月28日)
- 山崎優一, 佐藤弘典, 渡邊昇, D. B. Jones, 高橋正彦  
H<sub>2</sub>の電子運動量分布の精密観測: 核間距離を反映した干渉効果  
第5回分子科学討論会, 札幌 (9月20-23日)

(国内発表他、13件)

## 構造材料物性研究分野

(国際)

- Mamoru Fukunaga and Yukio Noda  
“Measurement of complicated temperature-dependent polarization of multiferroic RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”  
International Conference on Frustration in Condensed Matter(ICFCM), Sendai (Jan 11-14)
- H. Kimura, S. Wakimoto, Y. Sakamoto, M. Fukunaga, Y. Noda, M. Takeda, K. Kakurai, H. Hiraka  
“Neutron diffraction study of substitution effect of non-magnetic Ga for Mn on Multiferroic property in YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>”  
5th European conference on neutron scattering (ECNS2011), Prague, Czech Republic (Jul 17-22)
- Yukio Noda, Yoshihisa Ishikawa, ChangHee Lee, ShinAe Kim, MyungKook Moon  
“Large 2D-PSD for neutron single crystal structure analysis”  
XXII Congress and General Assembly, International Union of Crystallography, Madrid, Spain (Aug 22-30)
- Y. Noda, Y. Ishikawa, C-H Lee, S-A Kim, and M-K Moon  
“Recent activity of the Large 2D-PSD for neutron single crystal structure analysis”  
The 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS), Tsukuba, Japan (Nov 20-24)
- H. Kimura, S. Wakimoto, Y. Sakamoto, M. Fukunaga, Y. Noda, and K. Kakurai  
“Spontaneous reversal of ferroelectric polarization induced by a memory effect of spin chirality”  
The 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS), Tsukuba, Japan (Nov 20-24)

(国際発表他、14件)

(国内)

- 山崎健太, 福永守, 野田幸男  
「マルチフェロイック物質 TmMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> セラミックスの分極測定」  
日本物理学会概要集, 66(No.1) p.971, 26aPS-119, 新潟大学 (3月25-28日)
- 福永守, 山崎健太, 野田幸男  
「誘電率の温度変化の複数試料同時測定による Tm<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の相図」  
日本物理学会概要集, 66(No.1) p.983, 27pTM-9, 新潟大学 (3月25-28日)
- 山下淳史, 玄知奉, 渡邊真, 小林賢介, 熊井玲児, 山本薫, 薬師久彌, 野田幸男  
「放射光による有機伝導体 α'-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> の逐次相転移の研究」  
日本物理学会概要集, 66(No.2) p.841, 21aTR-7, 富山大学 (9月21-23日)
- 野田幸男, 福永守, 木村宏之, P. Strobel, G. Nénert  
「神岡鉱 Fe<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の磁気転移に伴う誘電異常」  
日本物理学会概要集, 66(No.2) p.978, 22aGN-9, 富山大学 (9月21-23日)
- 木村宏之, 堀尾哲, 福永守, 野田幸男, 若林裕助, 中尾裕則, 村上洋一  
「マルチフェロイック物質 RMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(R=Sm, Gd) の磁性・強誘電性と結晶構造」  
日本物理学会概要集, 66(No.2) p.1005, 23aPS-134, 富山大学 (9月21-23日)

(国内発表他、13件)

## 分光化学研究分野

(国際)

- Seigo Yamauchi  
“Time-resolved EPR studies on the Excited Triplet States of Metal Complexes: Metal-free and Rh corrole Complexes”  
Spin Chemistry Meeting 2011, Netherlands, Noordwijk (May)

- Seigo Yamauchi  
The Excited States of Biomolecules Studied by Time-Resolved EPR International Symposium Advanced EPR Spectroscopy on Biomolecules, Germany, Muelheim an der Ruhr (Jun)
- H. Matsuoka<sup>1</sup>, J. R. Shen, A. Kawamori, Y. Ohba, S. Yamauchi  
“Multifrequency EPR on Single Crystals of Photosystem II”  
The Fifth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Japan, Awajishima (Nov)
- Seigo Yamauchi  
“Time-Resolved EPR Studies in the Electronically Excited States”  
Spin Physics, Spin Chemistry and Spin Technology, Russia, Kazan (Nov)
- Tanabe, H. Matsuoka, Y. Ohba, S. Yamauchi, O. Saltsman, Z. Gross  
“Substitution Effect of Pyridine at the Para-Position on EPR parameters in the Excited Triplet State of Rh(py)<sub>2</sub>corrole”  
Spin Chemistry Meeting 2011, Netherlands, Noordwijk (May)

(国際発表他、7 件)

## (国内)

- 山内清語  
「電子スピン共鳴法にみる励起状態の電子状態」  
化学系 7 学協会連合東北地方大会, 日本, 仙台 (9 月 17-18 日)
- 松岡秀人  
「光化学系 II におけるプロトン共役電子移動の高周波 ESR 研究」  
阪大蛋白研セミナー「分子科学と生理学が解き明かす植物の光エネルギー変換の新展開」, 日本, 大阪 (3 月 9-10 日)
- 田辺真奈, 松岡秀人, 大庭裕範, 山内清語, Irena Saltsman, Zeev Gross  
「Rh コロールの励起三重項 ESR II : 置換基効果を用いた電子状態の解明」  
第 23 回配位化合物の光化学討論会, 日本, 上田 (8 月 4-6 日)
- 阿部 淳, 新井宗仁, 大庭裕範, 高橋 聡, 山内清語  
「変性状態におけるプロテイン A の二量子コヒーレンス ESR 法を用いた構造解析」  
第 5 回分子科学討論会, 日本, 札幌 (9 月 20-23 日)
- 松岡秀人, 沈 建人, 伊東信哉, 大庭裕範, 山内清語  
「高周波 ELDOR-detected NMR の Mn 錯体への応用」  
第 50 回電子スピンサイエンス学会年会, 日本, 仙台 (11 月 16-18 日)

(国内発表他、15 件)

## ナノ界面化学研究分野

## (国際)

- Kazue Kurihara  
“Surface Forces Measurement for Nano-Materials Science”  
The Fifth Biennial Australian Colloid & Interface Symposium (ACIS2011), A. E. Alexander Lectureship 2011, (Jan 31)
- Kazue Kurihara  
“Surface Forces Measurement for Nano-Materials Science”  
A. E. Alexander Lectureship 2011 in University of Sydney, (Feb 4)
- Kazue Kurihara  
“Surface Forces Measurement for Nano-Materials Science”  
Seminar in Wageningen University, (May 2)
- Kazue Kurihara  
“Fluorescence Spectroscopy Based on Twin-Path Surface Force Apparatus”  
12th Australia-Japan Colloid & Interface Science Symposium, (Nov 21)
- Kazue Kurihara  
“Surface forces measurement for materials nano-technology”  
International Symposium on Surface Science (ISSS-6), (Dec 12)

(国際発表他、6 件)

## (国内)

- 栗原和枝  
「化学分野から見たマイクロナノエンジニアリングの課題」  
日本学術会議マイクロ・ナノエンジニアリングシンポジウム (8 月 18 日)
- 栗原和枝  
「表面力測定による材料の固液界面評価」  
錯体学会・界面科学シンポジウム, 東京 (11 月 18 日)
- 栗原和枝  
「固-液界面の液体の自己組織化」  
グローバル COE 自己組織化シンポジウム 2011, 福岡 (12 月 10 日)
- K. Kurihara

「Surface Forces Measurement for Characterizing Confined Liquids」  
UniSA-Univ. Tokyo Work shop, 日本, 東京 (12月15日)

- 栗原和枝  
「電気化学表面力測定装置の開発」  
第31回表面科学学会学術講演会, 東京 (12月17日)

(国内発表他、30件)

## 表面物理プロセス研究分野

(国際)

- Y. Ohtomo, S. Ogawa, Y. Takakuwa  
“Surface Morphology of Al, Si, and Cu Substrates Flattened by a 2''-size Photoemission-assisted Ion Beam Source”  
8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11, Seoul, Korea (May 22-28)
- K. Sato, K. Kawanishi, T. Abukawa  
“Streak RHEED: New Technique of Time Resolved Electron Diffraction”  
10th international conference on the structure of surface, Hong Kong, China (Aug 1-5)
- S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishidzuka, A. Yoshigoe, T. Kaga, H. Hozumi, M. Hasegawa, Y. Teraoka, Y. Takakuwa  
“Formation of Graphene on Diamond C(111) Surfaces by Vacuum Annealing”  
2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, Nagoya, Japan (Sep 28-30)
- J. Y. Tang, K. Nishimoto, S. Ogawa, Y. Takakuwa  
“Strong-temperature dependence of initial oxide growth on Si(111)7×7 surface”  
6th International Symposium on Surface Science, Tokyo, Japan (Dec 11-15)
- K. Kawanishi, K. Sato, Y. Nishigaya, T. Abukawa  
“Streak-camera RHEED for dynamics of surface crystallography”  
6th international symposium on surface science, Tokyo, Japan (Dec 11-15)

(国際会議他、12件)

(国内)

- 佐藤元伸, 小川修一, 池永英司, 高桑雄二, 二瓶瑞久, 横山直樹  
「光電子制御プラズマ CVD 法で成膜したネットワークナノグラファイト配線」  
配線技術研究集会, 東京 (2月7日)
- 尾白佳大, 小川修一, 犬飼学, 池永英司, 佐藤元伸, 室隆桂之, 二瓶瑞久, 高桑雄二, 横山直樹  
「光電子制御プラズマ CVD による多層グラフェン成長 (12): 膜質の成長時間依存」  
2011 年秋季 第72回応用物理学会学術講演会, 山形 (8月29日-9月2日)
- 楊 猛, 小川 修一, 鷹林 将, 尾辻 泰一, 高桑 雄二  
「DLC 膜成長の光電子制御プラズマ放電条件依存」  
第52回真空に関する連合講演会, 東京 (11月16-18日)
- 西本 究, 唐 佳芸, 小川 修一, 高桑 雄二  
「Si(111) 表面室温酸化の光電子分光観察: 仕事関数と酸化膜被覆率」  
第31回表面科学学会学術講演会, 東京 (12月15-17日)
- 西ヶ谷好輝, 川西浩太, 虻川匡司「ワイゼンベルグ RHEED による Fe(001)-p(1×1)-O 表面の構造解析」  
第31回表面科学学会学術講演会, 東京 (12月15-17日)

(国内発表他、23件)

## サステナブル理工学研究センター

### エネルギーデバイス化学研究分野

(国際)

- T. Tomai, D. Rangappa, M. K. Devaraju, I. Honma (Invited Talk)  
“Supercritical fluid processings for synthesis of energy storage materials”  
Eleventh International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-11), Nagoya University, Nagoya (Jan 28)
- M. Sathish, S. Mitani, T. Tomai, A. Unemoto and I. Honma  
“Graphene-polyaniline based nanocomposite electrode materials for electrochemical supercapacitors”  
219th ECS meeting, Montreal, CANADA (May 1-6)
- D. Murukanahally Kemoiah, D. Rangappa, A. Unemoto, T. Tomai and I. Honma  
“Supercritical fluid process for preparation of nano Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> (M = Fe and Mn) cathode materials and their electrochemical properties”  
219th ECS meeting, Montreal, CANADA (May 1-6)
- Itaru Honma (Invited Talk)  
“Synthesis and Application of nano-size electrode materials to high power & high capacity Lithium ion battery”  
International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-11) 2011, Singapore (Jul 2)
- M. Sathish, S. Mitani, T. Tomai, A. Unemoto and I. Honma  
“MnO<sub>2</sub> assisted chemical polymerization of aniline on graphene as electrode materials for electrochemical super-

capacitors”

62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry at Niigata, Japan (Sep 11-16)

(国際発表他、5 件)

(国内)

- 本間格 (招待講演)  
「グラフェンのクリーンエネルギーデバイスへの応用」  
Nanotech 2011, Green Nanotechnology 特別シンポジウム 第 10 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 東京ビッグサイト, 東京 (2 月 18 日)
- 本間格 (招待講演)  
「単原子層電極グラフェンのキャパシタ応用」  
2011 年電気化学秋季大会, 朱鷺メッセ, 新潟, 新潟 (9 月 9 日)
- 本間格 (招待講演)  
「次世代電池デバイスの展望とナノテクノロジーの有効性」  
化学工学会第 43 回秋季大会, 名古屋工業大学, 名古屋, 愛知 (9 月 14 日)
- 宇根本篤, 小川秀之, 伊藤清太郎, 羽生雄毅, 岩井良樹, 河村純一, 本間格  
「イオン液体を含有した全固体型リチウムイオン二次電池の研究開発 (I) –固体電解質のイオン輸送特性評価–」  
第 52 回電池討論会, タワーホール船堀, 江戸川, 東京 (10 月 20 日)
- 本間格 (招待講演)  
「イオン液体の固体電解質化とリチウム電池、燃料電池への応用」  
高分子コロキウム「燃料電池、2 次電池系における高分子材料、ハイブリッド材料、ナノテクノロジーを学ぶ」, 東北大多元研, 仙台 (10 月 28 日)

(国内発表他、25 件)

## 固体イオニクス・デバイス研究分野

(国際)

- Junichiro Mizusaki (INVITED)  
“Gas Electrode Reaction in Solid Electrolyte Cells: Butler-Volmer Type Equation and Chemical Reaction Controlled Kinetics”  
2011 MRS SPRING MEETING, USA, San Francisco (Apr 26-30)
- Keiji Yashiro (INVITED)  
“Challenges for Lowering Operation Temperature of SOFC”  
Low Carbon Earth Summit 2011, China, Dalian (Oct 19-26)
- Junichiro Mizusaki, Yohei Nagara, Daisuke Henmi, Katsutoshi Iwamoto, Kazuhisa Sato, Keiji Yashiro (INVITED)  
“ANOMALOUS PROPERTIES OF PEROVSKITE-TYPE OXIDE ELECTRODE FILMS PREPARED BY PULSED LASER DEPOSITION”  
18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18), Poland, Warsaw (Jul 3-8)
- Keiji Yashiro, Issei Nakano, Melanie Kuhn, Shiinichi Hashimoto, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki  
“Electrical Conductivity and oxygen diffusivity of perovskite-type solid solution,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $Y=0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ )”  
219th ECS Meeting, USA, San Francisco (May 1-6)
- Haruo Kishimoto, Keiji Yashiro, Taro Shimonosono, Manuel E. Brito, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Harumi Yokokawa, Junichiro Mizusaki  
“In-situ Analysis on the Electrical Conductivity Degradation of NiO Doped YSZ Electrolyte by Micro-Raman Spectroscopy”  
The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Japan, Niigata (Sep 11-16)

(国際発表他、15 件)

(国内)

- 水崎純一郎, 長良洋平, 辺見大輔, 岩本力俊, 佐藤一永, 八代圭司  
「導電性ペロブスカイト関連構造酸化物のパルスレーザーデポジション法による膜化と不定比性・物性の変化」  
第 37 回固体イオニクス討論会, 鳥取 (12 月 7-9 日)
- 堀哲也, 八代圭司, 水崎純一郎  
「層状ペロブスカイト酸化物  $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  電極の電気化学特性と熱化学的安定性」  
第 37 回固体イオニクス討論会, 鳥取 (12 月 7-9 日)
- 八代圭司, 中野一誠, 棚橋辰之, Kuhn Melanie, 福田泰広, 橋本真一, 佐藤一永, 水崎純一郎  
「 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$  系酸化物のバルク内物質輸送および熱力学的解析」  
第 37 回固体イオニクス討論会, 鳥取 (12 月 7-9 日)
- 工藤ほなみ, 中野一誠, 佐藤一永, 八代圭司, 水崎純一郎  
「 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$  の化学拡散と空孔拡散」  
第 20 回 SOFC 研究発表会, 東京 (12 月 12-13 日)
- 川村祐介, 佐藤一永, 八代圭司, 水崎純一郎  
「機能性セラミックスの導電特性に対するひずみの影響」  
第 37 回固体イオニクス討論会, 鳥取 (12 月 7-9 日)

(国内発表他、14 件)

## 固体イオン物理研究分野

## (国際)

- N. Kuwata, Y. Matsuda, J. Kawamura, O. Kamishima  
“In Situ Raman Spectroscopy of Thin Film Battery : Structure Change and Phase Boundary Movement of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ”  
18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18), ポーランド, ワルシャワ (Jul 3-8)
- Yoshiki Iwai, Daiki Ohno, Junichi Kawamura  
“Study of Cathode Material for Lithium Ion Battery by NMR Micro Imaging”  
18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18), ポーランド, ワルシャワ (Jul 3-8)
- Reiji Takekawa, Yoshiki Iwai, Junichi Kawamura  
“Li Ion Transport Mechanism of Trehalose-Water-LiI Mixtures”  
18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18), ポーランド, ワルシャワ (Jul 3-8)
- O. Kamishima, K. Kawamura, T. Hattori, J. Kawamura  
“Origin of Activation Energy in Super Ionic Conductor”  
18th International Conference on Solid State Ionics (SSI-18), ポーランド, ワルシャワ (Jul 3-8)

## (国内)

- 岩井 良樹, 大野 大生, 河村 純一  
「正極の磁性を用いたリチウムイオン電池の MRI」  
第 52 回 電池討論会, 東京 (10 月 17-20 日)
- 加藤 周太郎, 駒形 将吾, 桑田 直明, 河村 純一, 佐藤一永, 水崎 純一郎  
「アコースティック・エミッション法による  $\text{SnO}$  負極の劣化検出」  
第 52 回 電池討論会, 東京 (10 月 17-20 日)
- 藤本 大地, 松田 康孝, 桑田 直明, 河村 純一, 小林 哲郎, 朝岡 賢彦  
「正極  $\text{LiCoO}_2$  の交流インピーダンスによる電子伝導とイオン伝導の分離」  
第 37 回 固体イオニクス討論会, 鳥取, (12 月 7-9 日)
- 工藤 将太, 松田 康孝, 桑田 直明, 河村 純一  
「5V 級正極材料コバルトマンガ酸リチウムを用いた薄膜リチウム二次電池」  
第 7 回固体イオニクスセミナー・第 57 回固体イオニクス研究会, 富山県氷見市 (9 月 4-6 日)
- 大野 大生, 岩井 良樹, 河村 純一  
「 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極を用いたリチウムイオン電池の NMR イメージング」  
第 7 回固体イオニクスセミナー・第 57 回固体イオニクス研究会, 富山県氷見市 (9 月 4-6 日)

(国内発表他、9 件)

## 環境適合素材プロセス研究分野

## (国際)

- Shungo Natsui, Shigeru Ueda, Hiroshi Nogami, Junya Kano, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama  
“Development of Blast Furnace Simulator by Combining DEM and CFD”  
Seventh Japn-Korea Workshop on Science and Technology in Ironmaking and Steelmaking, Kumamoto (Jan 6-8)
- Shungo Natsui, Shigeru Ueda, Hiroshi Nogami, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama  
“Development of Advanced Mathematical Model for Three-dimensional Gas-Solid Flow in Blast Furnace by Combining DEM and CFD” 6th European Coke and Ironmaking Congress, Germany, Düsseldorf (Jun 27-30)
- Shigeru Ueda, Shungo Natsui, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama  
“Dynamic Behavior of Gas and Solid Flows in Blast Furnace with Shaft Gas Injection by Hybrid Model of DEM-CFD” 6th European Coke and Ironmaking Congress, Germany, Düsseldorf (Jun 27-30)
- Ryo Inoue, Shigeru Ueda, Kohei Sasaki, Koji Wakuta, Yoshiyuki Kawazoe, Tatsuro Ariyama  
“Novel Process for Carbon Dioxide Capture using Solid Lithium Compounds”  
1st International Conference on Energy Efficiency and  $\text{CO}_2$  Reduction in the Steel Industry, Germany, Düsseldorf (Jun 27-30)
- Ryo Inoue, Takayuki Nishi, Tatsuro Ariyama  
“Formation Mechanism of Fine Complex Inclusion Particles in Steel”  
European Congress exhibition on Advanced Materials and Processes, France, Montpellier (Sep 12-15)

(国際発表他、3 件)

## (国内)

- 徳田夏樹, 植田滋, 井上亮, 佐々木光平, 有山達郎  
 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  の  $\text{CO}_2$  吸収脱離の  $\text{CO}_2$  分圧依存性と  $\text{B}_2\text{O}_3$  による吸収促進  
日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (3 月 25 日)
- 松橋昌平, 夏井俊悟, 植田滋, 加納純也, 井上亮, 有山達郎, 桒上洋  
DEM-CFD による低コークス比操業を想定した高炉内固気流れ解析  
日本鉄鋼協会第 161 回春季講演大会, 東京 (3 月 27 日)
- 夏井俊悟, 桒上洋, 植田滋, 加納純也, 井上亮, 有山達郎  
高炉モデリングへの新しいアプローチと課題

製鉄第 54 委員会第 178 回研究会, 日本, 名古屋 (6 月 2-3 日)

- 夏井俊悟, 埜上洋, 植田滋, 加納純也, 井上亮, 有山達郎  
DEM-CFD による充填層構造を考慮した伝熱・反応解析の検討  
日本鉄鋼協会第 162 回秋季講演大会, 大阪 (9 月 22 日)
- 昆竜矢, 夏井俊悟, 植田滋, 井上亮, 有山達郎  
粒子法による高炉下部における液相滴下運動のモデル化  
製鉄第 54 委員会第 179 回研究会, 日本, 東京 (12 月 8-9 日)

(国内発表他、16 件)

## 金属資源循環システム研究分野

(国際)

- T.Nakamura  
“Recycling System and Technologies of Electronics Appliances Including LCD in Japan”  
The 18 th International Display Workshops, Nagoya, Japan (Dec 7-9)
- M. Grabda, S. Oleszek-Kudlak, E. Shibata, T. Nakamura  
“Pyrometallurgical Recycling of EAF Dust Using Plastic Waste Containing TBBPA”  
European Metallurgical Conference EMC2011, Germany, Düsseldorf (Jun 26-29)
- Ruslan Sergiienko, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura, Takaaki Tomai, Itaru Honma  
“NANOCRYSTALLINE TUNGSTEN CARBIDE PARTICLES ENCAPSULATED IN CARBON SHELLS”  
3rd INTERNATIONAL CONFERENCE HighMatTech 2011, Ukraine, Kiev (Oct 3-7)
- Kouki Kasuya, Naomi Onodera, Atsushi Iizuka, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura  
“The basic study of chlorination reaction of calcium hydroxide under the presence of aluminum”  
The 11th International Symposium on East Asia Resources Recycling Technology (EARTH2011), Taiwan, Kaohsiung (Oct 31 - Nov 4)
- Sayaka Ita, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura  
“E-scrap Recycling System And Technologies In Japan”  
Fray International Symposium, Cancun, Mexico (Nov 27 - Dec 1)

(国際発表他、16 件)

(国内)

- 中村 崇  
「金属資源戦略とそのボトルネック」  
グリーン・イノベーション実現に向けての材料研究課題と展望, 日本, 東京 (6 月 1 日)
- 柴田悦郎  
「砒素の安定化処理に向けたスコロダイト合成プロセス」  
日本学術振興会 素材プロセス第 69 委員会 第 1 分科会 (非鉄製錬関連技術) 第 52 回研究会, 東京 (12 月 14 日)
- Mrutyunjay Panigrahi, Atsushi Iizuka, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura  
「Electrolytic Reduction of Mixed Titanium Dioxide and Iron Oxide Precursors in Molten Calcium Chloride」  
資源・素材学会 2011, 堺 (9 月 26-29 日)
- 柴田 悦郎, 八木 栄子, 渥美 まり子, 中村 崇  
「タンタルコンデンサからのタンタル焼結体の未粉化回収と精製」  
資源・素材学会 2011, 堺 (9 月 26-29 日)
- 柴田 悦郎, 小野寺 直美, 中村 崇, 鎧屋 三雄  
「合成スコロダイトの形態に及ぼす不純物の影響」  
資源・素材学会 2011, 堺 (9 月 26-29 日)

(国内発表他、17 件)

## 先端計測開発センター

### 軟 X 線顕微計測研究分野

(国内)

- 石田 史彦, 根市 侑太郎, 江島 丈雄, 柳原 美廣  
「密着型軟 X 線顕微鏡によるマウス肝臓細胞の光学定数の評価」  
第 58 回応用物理学関係連合講演会 (3 月 24 日)
- 江島丈雄, 石田史彦, 相澤宗太郎, 古舘三七二, 柳原美廣  
「軟 X 線顕微鏡用低デブリ LPP 光源の開発」  
第 58 回応用物理学関係連合講演会 (3 月 24 日)
- 荒井光司, 津留俊英  
「開口角可変式マスクによる軟 X 線多層膜曲面鏡上のイオンミリング速度分布制御」  
第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川 (3 月 24-3.27 日)
- 津留俊英  
「軟 X 線多層膜光学素子開発とエリプソメトリー」  
宇都宮大学オプティクス教育研究セミナー, 日本, 宇都宮 (10 月 24 日)

- 豊田光紀  
「軟 X 線多層膜による高倍率対物鏡の開発と生体試料観察への展開」  
先端計測シンポジウム, (3月3日)

(国内発表他、10件)

## 電子回折・分光計測研究分野

(国際)

- M.Terauchi, H.Takahashi, N.Handa, T.Murano, M.Koike, T.Kawachi, T.Imazono, M.Koeda, T.Nagano, H.Sasai, Y.Oue, Z.Yonezawa, S.Kuramoto  
“Development of a new WDS system for electron microscopy”  
European Microbeam Analysis Society 2011, Ange France (May 18)
- Kenji Tsuda, Rikiya Sano and Michiyoshi Tanaka  
“Electrostatic potential analysis of the rhombohedral phase of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> using CBED”  
The XXII Congress of the International Union of Crystallography(IUCr2011), Madrid, Spain (Aug 22-30)
- Y.Sato and M.Terauchi  
“HR-EELS study of characteristic Eii transition energies of single-walled carbon nanotubes”  
Microscopy Conference 2011, Kiel Germany (Aug 28-Sep 2)
- S. Koshiya, M. Terauchi and A.P. Tsai  
“High Energy-Resolution EELS and SXES Studies on Characteristic Chemical Shifts and Charge Transfer in Al-Si-Mn and Zn-Mg-Zr Alloys”  
Microscopy & Microanalysis 2011, Nashville USA (Aug 8-11)
- Daisuke Morikawa, Kenji Tsuda, Shigeki Yamada and Takahisa Arima  
“Structure analysis of charge-orbital ordered phases in A-site ordered SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> using CBED”  
The XXII Congress of the International Union of Crystallography (IUCr2011), Madrid, Spain (Aug 22-30)

(国際発表他、8件)

(国内)

- 寺内正己, 高橋秀之, 飯田信雄, 村野孝訓, 小池雅人, 河内哲哉, 今園孝志, 長谷川登, 小枝勝, 長野哲也, 笹井浩行, 大上裕紀, 米澤善央, 倉本智史  
「広帯域多層膜回折格子を搭載した軟 X 線発光分光システムの開発」  
第 11 回 X 線結像光学シンポジウム, 東北大 (11月5日)
- 津田健治, 佐野力也, 田中通義  
「収束電子回折法による BaTiO<sub>3</sub> 菱面体晶相の静電ポテンシャル分布解析」  
平成 23 年度日本結晶学会年会, 北海道大学 (11月24-25日)
- 佐藤庸平, 寺内正己, 山中昭司  
TEM-EELS による 3 次元 C60 ポリマーの電子構造の研究  
日本物理学会, 富山大学 (9月21日)
- 森川大輔, 津田健治, 山田重樹, 有馬孝尚  
「収束電子回折法による六方晶 YMnO<sub>3</sub> 強誘電相の静電ポテンシャル分布解析」  
日本物理学会 2011 年秋季大会, 富山大学 (9月21-24日)
- 越谷翔悟, 寺内正己, 大橋諭, 蔡安邦  
「EELS, SXES による Zn-Mg-Zr 合金のケミカルシフトと電荷移動量評価」  
日本顕微鏡学会, 福岡国際会議場 (5月16日)

(国内発表他、29件)

## 電子線干渉計測研究分野

(国際)

- Y. Murakami, D. Shindo  
“TEM Studies on Domain Formation in Martensitic Alloys and Compounds”  
International Conference on Martensitic Transformations, Osaka (Sep 5-9)
- Y. Murakami, D. Shindo  
“TEM Studies on Magnetic Domain Structures in Spinel-type Compound MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”  
Electron Microscopy for Materials Science, Okinawa (Nov 6)
- N. Kikuchi, Y. Murayama, T. Yamaku, S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Murakami, D. Shindo  
“Switching field and microstructure in individual nanosized Co/Pt dots”  
56th annual conference on magnetism and magnetic materials, USA, Scottsdale (Oct 30 - Nov 3)
- Y. Murakami, D. Shindo  
“Magnetic Domains in a Spinel-type Compound MnV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”  
International Symposium of GCOE (Dec 9)
- Z. Akase, D. Shindo, H. Kasai, S. Mamishin, M. Morita, A. Tonomura  
“Visualizing of magnetic flux quanta pinned at insulating particles in bulk Y-B-C-O super conductor by electron holography”  
International Symposium on EcoTopia Science 2011 (ISETS11), Nagoya (Dec 9-11)

## (国内)

- 進藤大輔  
「電子線ホログラフィーによる電子軌道の観察」  
日本顕微鏡学会第 55 回シンポジウム, 高松 (9 月 30 日 - 10 月 1 日)
- 赤瀬善太郎, 進藤大輔, 葛西裕人, 馬見新秀一, 外村彰, 森田充  
「電子線ホログラフィーによる低温磁場下での高温超伝導体の磁束解析」  
日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会, 福岡 (5 月 16-18 日)
- 村上恭和, 矢野貴明, 梅津理恵, 貝沼亮介, 進藤大輔  
「 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$  合金における逆位相境界近傍の磁化分布解」  
日本金属学会第 149 回大会, 宜野湾 (11 月 7-9 日)
- 丸山昂洋, 村上恭和, 進藤大輔, 有馬孝尚  
「エネルギーフィルタ TEM による  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  の電荷整列ドメインの解析」  
日本金属学会第 149 回大会, 宜野湾 (11 月 7-9 日)
- 倉前隆一, 小野裕之, 藤川佳則, 村上恭和, 進藤大輔  
「電子線ホログラフィーによる  $\text{BaTiO}_3$  の電位分布の観察」  
日本金属学会第 149 回大会, 宜野湾 (11 月 7-9 日)

(国内発表他、7 件)

## 走査プローブ計測技術研究分野

## (国際)

- Tadahiro Komeda  
“Kondo effect in molecular magnets”  
International Collaboration Center-IMR Workshop on Development of Functionalized Molecule-based Magnetic Materials, Sendai, Japan (Sep 12-13)
- Tadahiro Komeda  
“Control of Kondo State by Electronic Current Observed in Organic Single Molecule Magnet”  
International Workshop on Quantum Nanostructures and Nanoelectronics, Komaba, Tokyo, Japan (Oct 3-4)
- Tadahiro Komeda  
“Observation and Control of Kondo States formed by Single Molecule Magnet (SMM) and Radical Molecules”  
International workshop on atomic-scale manipulation and spectroscopy of surfaces and nanostructures (AMS 2011), NTT Atsugi R& D center, Kanagawa, Japan (Oct 13-14)
- Tadahiro Komeda  
“Control of Molecule Kondo States with STM Tip”  
The 6th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS6), Funabashi, Tokyo, Japan (Dec 12-15)
- T. Komeda  
“Physical Properties: Surface/interface with molecule”  
The 6th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS6), 日本, 東京都 (Dec 12-15)

(国際発表他、7 件)

## (国内)

- 米田忠弘 (招待講演)  
「単一分子メモリーに向けた単分子磁石のスピン検知・制御」  
【第 19 回シンポジウム】原子・分子レベルの材料創製とキャラクターゼーション「極限表面界面解析技術と層状物質を用いたデバイス開発」, 日本, 大阪 (11 月 9-10 日)
- T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita  
「STM study of Kondo state in the molecules of bis(phthalocyaninato)terbium ( $\text{TbPc}_2$ ) and (naphthalocyanine)(phthalocyanine) heteroleptic double-decker complex ( $\text{TbNPcPc}$ )」  
19th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy & 第 25 回 特別研究会「走査型プローブ顕微鏡」, 日本, 北海道 (12 月 19-21 日)
- 一色弘成, Liu Jie, 加藤恵一, 山下正廣, Nicolas Lorente  
「アルカリ金属ドーブによる 2 層フタロシアニン分子のスピン操作」  
ナノ学会第 9 回大会, 日本, 札幌 (6 月 2-4 日)
- Liu Jie, 一色弘成, 加藤恵一, 山下正廣, 米田忠弘  
「STM を用いた triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV) 分子の表面吸着構造観察とスピン検出」  
ナノ学会第 9 回大会, 日本, 札幌 (6 月 2-4 日)

## 高分子・ハイブリッド材料研究センター

## 高分子ハイブリッドナノ材料研究分野

## (国際)

- Rie Kikuchi, Tomoka Shimada, Jun Matsui, Tokuji Miyashita  
“Memory Function in Hybrid Hetero-Deposited Assembly Based on Redox Polymer Nanosheet and LB Film”  
KJF2011, Korea, Gyeongju (Sep 15-18)



- Tokuji Miyashita  
“Enhanced Optical Second Harmonic Generation from Polymer Nanosheets Assembled with Gold Nanoparticle”  
IUPAC 9th International Conference on Advance Polymers via Macromolecular Engineering, Turkey, Cappadocia (Sep 5-8)
- Shimpei Morita, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita, Keiko Tawa, Junji Nishii  
“Emission Characteristics of Polymer-Nanosheet/CdSe Nanoparticles Hybrid Nanoassemblies Fabricated on Silver Grating Substrates”  
The 5th International Conference on Surface Plasmon Photonics, Korea, Busan (May 15-20)
- Masaya Mitsuishi, Tatsuya Ikenuma, Yeji Kim, Akira Watanabe, Tokuji Miyashita  
“Photoinduced SiO<sub>2</sub> Film from Silsesquioxane Polymer Nanosheet”  
The 2nd FAPS Polymer Congress, China, Beijing (May 8-11)
- Tokuji Miyashita  
“Surface Plasmon Resonance Effect on Photofunctional Polymer Nanosheet Assemblies”  
2011 East Asian Symposium on Molecular Electronics Materials, Korea, Jeju (Apr 29)

(国際発表他、30件)

(国内)

- 森田晋平, 三ツ石方也, 宮下徳治, 田和圭子, 西井準治  
「格子基板上に作製した高分子ナノ構造体による CdSe ナノ粒子の発光制御」  
第20回ポリマー材料フォーラム, 日本, 東京 (11月24-25日)
- Demirci Ali, Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Akira Watanabe, Tokuji Miyashita  
「Preparation of Transparent Network Polymer Films Based on Hydrosilylation」  
第61回ネットワークポリマー講演討論会, 日本, 吹田 (10月12-14日)
- 小川貴裕, 松井淳, 三ツ石方也, 宮下徳治  
「ダブルデッカー型シルセスキオキサンを基盤とした有機-無機融合マテリアル」  
第60回高分子討論会, 日本, 岡山 (9月28-30日)
- 松井淳, 工藤倫子, 伊藤晋平, 増原陽人, 宮下徳治  
「液-液界面集積法による C<sub>60</sub> ナノ結晶の2次元集積」  
第72回応用物理学学会学術講演会, 日本, 山形 (8月29日-9月2日)
- 菊地里枝, 島田友華, 松井淳, 宮下徳治  
「ルテニウム錯体高分子ナノシートとブルシアンブルー含有 LB 膜からなるヘテロ集積体の構築と電気化学特性の検討」  
第60回高分子学会年次大会, 日本, 大阪 (5月25-27日)

(国内発表他、16件)

## 有機ハイブリッドナノ結晶材料研究分野

(国際)

- H. Oikawa  
“Surface-Plasmon Enhanced Multi-Photons Polymerization”  
International Symposium on Active Polymer Patterning, Jeju, Korea (Feb 9-12)
- T. Mitsui, Y. Wakayama, T. Onodera, T. Hayashi, N. Ikeda, Y. Sugimoto, T. Takamasu, H. Oikawa  
“Light Splitting Function of Branched Coupled Resonator Optical Waveguide Fabricated by Microspheres”  
2nd International Workshop on Microcavities and Their Applications (WOMA11), Busan, Korea (May 24-27)
- H. Oikawa  
“Recent Progress on Organic and Hybridized Nanocrystals for Photonics”  
KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOME2011), Gyeongju, Korea (Sep 15-18)
- N. Tagawa, A. Masuhara, T. Onodera, H. Kasai, and H. Oikawa  
“Diarylethene Nanocrystals for Optical Device Components: Nanocrystallization, Encapsulation by Polymer, and Photochromic Properties”  
2011MRS Fall Meeting, Boston, USA (Nov 28 - Dec 2)
- T. Mitsui, Y. Wakayama, T. Onodera, T. Hayashi, N. Ikeda, Y. Sugimoto, T. Takamasu, and H. Oikawa  
“Light Splitting Function of Branched Chains of Microspheres Fabricated by Self-Assembly Process”  
2011MRS Fall Meeting, Boston, USA (Nov 28 - Dec 2)

(国際発表他、11件)

(国内)

- 及川英俊  
「高機能光材料創出に向けた有機ナノ結晶とそのハイブリッド化」  
仙台高等専門学校特別講演会, 仙台 (10月5日)
- 及川英俊  
「有機およびハイブリッドナノ結晶の作製と光物性」  
第49回高分子材料自由討論会, 仙台 (10月13日)
- 小野寺恒信  
「マイクロジョイント構造を有する高分子微小球連鎖光導波路」  
2011 高分子学会東北支部研究発表会, 米沢 (11月17-18日)

- 及川英俊, 小野寺恒信, 笠井 均  
「有機高分子ハイブリッドナノ結晶構造体の創製と物性機能」  
附置研究所間ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス成果報告会, 仙台 (3月7日)
- 小野寺恒信, 及川英俊  
「マイクロジョイント構造を有する微小球フォトニックワイヤの光物性」  
第4回東北大学光科学技術フォーラム, 仙台 (11月16日)

(国内発表他、29件)

## ハイブリッド炭素ナノ材料研究分野

(国際)

- Yasuto Hoshikawa, Takuya Sagae, Yasuyuki Kanno, Somlak Ittisanronnachai, Takehiko Wada, Fumi Nagatsugi, Takashi Kyotani (keynote)  
“Introduction of DNA molecules into carbon nano-test-tubes –effect of base sequence and conformation–”  
CARBON2011, China, Shanghai (Jul 25-29)
- Khanin Nueangnoraj, Hiroto Nishihara, Yohei Sato, Masami Terauchi, Takashi Kyotani (poster award)  
“A possible structure of a negatively curved graphene network formed inside the zeolite nanochannels”  
CARBON2011, China, Shanghai (Jul 25-29)
- Hiroto Nishihara, Takashi Suzuki, Hiroyuki Itoi, Shinichiro Iwamura, Raúl Berenguer-Betrián, Takashi Kyotani (keynote)  
“Synthesis of Si/C Composites with Buffer Space around Each Si Nanoparticle and their Performance of Li insertion/extraction”  
4th International Conference on Carbons for Energy Storage/ Conversion and Environment Protection (CE-SEP’11), France, Vichy (Sep 25-29)
- Hiroyuki Itoi, Hiroto Nishihara, Takafumi Ishii, Raúl Berenguer-Betrián, Takashi Kyotani  
“A High Performance Electrochemical Capacitor in an Aqueous Electrolyte Using Zeolite Templated Carbon with Fully Exposed Edge Sites”  
4th International Conference on Carbons for Energy Storage / Conversion and Environment Protection (Ce-SEP’11), France, Vichy (Sep 25-29)
- Takashi Kyotani, Hiroto Nishihara (Invited)  
“Energy Storage in Nano-Structured Carbons”  
The 6th ICF and 2011 Fall Meeting of the Korean Carbon Society, Korea, Jeonju (Nov 2-4)

(国際発表他、16件)

(国内)

- 京谷 隆 (招待講演)  
「Recent topics of carbon study in Japan」  
日本学術振興会炭素材料第117委員会300回記念国際シンポジウム, 日本, 東京 (11月17日)
- 山本健太郎, 西原洋知, Somlak Ittisanronnachai, 伊藤 仁, 内山 誠, 京谷 隆 (ポスター賞)  
「ゼオライト鑄型炭素の細孔径可逆制御に伴う分子吸着量の変化」  
第38回炭素材料学会年会, 日本, 名古屋 (11月29日-12月1日)
- 寒河江拓也, 干川康人, 萩原伸也, 和田健彦, 永次 史, 京谷 隆 (ポスター賞)  
「プラスミドDNAとmRNAのカーボンナノ試験管への導入と遺伝子輸送への応用」  
第38回炭素材料学会年会, 日本, 名古屋 (11月29日-12月1日)
- 西原洋知 (招待講演)  
「ナノカーボンによるエネルギー貯蔵」  
第11回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 日本, 仙台 (12月8日)
- 京谷 隆 (招待講演)  
「鑄型炭素 –構造と機能–」  
置賜バイオマス利活用推進研究会セミナー ~炭素材料の動向を学ぶ~, 日本, 米沢 (12月13日)

(国内発表他、22件)

## ハイブリッド材料創製研究分野

(国際)

- Tomoyuki Akutagawa, Kiyonori Takahashi, Takayoshi Nakamura  
“Gigantic dielectric response coupled with molecular motions in  $[\text{Cu}(\text{admantylcarboxylate})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})_2$ ”  
11th European Conference on Molecular Electronics (ECME), Barcelona Spain (Sep 7-10)
- Yuya Yoshii, Tomoyuki Akutagawa  
“Crystal structures and dielectric properties of hydrogen-bonding ionic molecular crystals using phosphate and tartarate anions”  
11th European Conference on Molecular Electronics (ECME), Barcelona Spain (Sep 7-10)
- Tomoyuki Akutagawa (Invited Talk (Keynote Lecture))  
“Diverse Structural Flexibilities and Dielectric Responses of Supramolecules in  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  Salts”  
3rd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), New Delhi (Oct 17-20)
- Norihisa Hoshino, Tomoyuki Akutagawa

“Mn<sub>12</sub> Single Molecule Magnets with Polar Rotational Ligands”

3rd Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), New Delhi (Oct 17-20)

- Tomoyuki Akutagawa (Invited Talk)  
“Huge Dielectric Response Coupled with Molecular Motions in [Cu(Admantanecarboxylate)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>] · (DMF)<sub>2</sub>”  
MDF International mini-Workshop, Development of Molecular Degree of Freedom towards Novel Functionality,  
Kobe Port Tower Hotel, Kobe (Nov 25-26)

(国際発表他、2 件)

(国内)

- 芥川智行 (招待講演)  
「固体中の分子運動を利用したデバイスへのアプローチ」  
日本化学会東北支部 第 28 回無機分析コロキウム (6 月 10-11 日)
- 吉井祐弥, 星野哲久, 芥川智行  
「リン酸および酒石酸アニオンから成る分子性結晶の結晶構造と誘電物性」  
第 5 回分子科学討論会, 札幌コンベンションセンター (9 月 20-23 日)
- 芥川智行 (招待講演)  
「分子性結晶におけるプロトン運動と誘電物性」  
第 9 回水素量子アトムクス研究会, 東北大学金属材料研究所 (8 月 22-23 日)
- 星野哲久, 芥川智行  
「マンガ 12 核単分子磁石への極性回転部位をもつ配位子の導入」  
第 61 回錯体化学討論会, 岡山理科大学 (9 月 17-19 日)
- 芥川智行 (招待講演)  
「分子性結晶中の回転運動・熱揺らぎの設計と誘電応答」  
理化学研究所シンポジウム「分子アンサンブル 2011」, 理化学研究所 (11 月 10-12 日)

(国内発表他、25 件)

#### 光機能材料化学研究分野

(国際)

- Masaru Nakagawa  
“Release property of fluorinated silica surfaces for UV-curable resins evaluated by fluorescence microscopy and mechanical measurement”  
The 55th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN2011), Las Vegas, USA (Jun 2)
- Masaru Nakagawa  
“Fluorescent UV-curable resins to evaluate nanoimprinted patterns and antisticking layers”  
International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2011), Suntec, Singapore (Jul 1)
- Masaru Nakagawa and Yoshitaka Tsukidate  
“Fluorinated 1-octanol working as an adhesive-force-reducing reagent for a UV-curable resin in UV nanoimprinting”  
The 10th International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology (NNT2011), Jeju, Korea (Oct 19)
- Shoichi Kubo, Shingo Hadano, Tomokazu Iyoda, and Masaru Nakagawa  
“Phase transition behaviors of homo- and co-polymers from cyanobiphenyloxyalkyl methacrylate synthesized by ATRP”  
The 6th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME-6), Beijing, China (Jun 7)
- Okihiro Sugihara, Bon Cai, and Toshikuni Kaino  
“High index organic-inorganic hybrid materials and optical applications”  
12th International Conference on Organic Nonlinear Optics and International Conference on Organic Photonics and Electronics 2011, Dublin, Ireland (Sep 6)

(国際発表他、20 件)

(国内)

- 小林敬, 中川勝  
「光ナノインプリント用蛍光レジスト」  
NGL 研究会, 東京 (2 月 22 日)
- 中川勝  
「界面機能分子制御の光ナノインプリントリソグラフィへの展開」  
日本化学会東北支部平成 23 年度化学系学協会東北支部大会, 仙台 (9 月 18 日)
- 淵上輝顕, 河村亮, 北本仁孝, 中川勝, 並木禎尚  
「磁気誘導薬剤伝達システム用 FePt/ポリマー複合磁性カプセル」  
第 35 回日本磁気学会学術講演会, 新潟 (9 月 27 日)
- 久保祥一, 波多野慎吾, 彌田智一, 中川勝  
「ATRP により合成されたポリ(シアロビフェニルオキシアルキル メタクリレート) の溶液内構造形成と液晶性の検討」  
第 60 回高分子討論会, 岡山 (9 月 29 日)
- 久保祥一, 永瀬康一, 大嶽知之, 姜義哲, 片岡浩, 山田正, 中川勝

「界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィによる貴金属格子パターンの作製と透明導電膜への応用」  
第 60 回高分子討論会, 岡山 (9 月 29 日)

(国内発表他、31 件)

## 自己組織化高分子材料研究分野

(国際)

- Y. Hirai, D. Ishii, H. Yabu, H. Horiguchi, T. Hariyama, Y. Matsuo, K. Ijro, T. Shimozaawa, K. Tsujii, M. Shimomura  
“Engineering Biomimetics: Biomimetic Surface Materials Prepared by Self-organization”  
ASAM-3, Kyushu Univ. (Sep 19-22)
- M. Shimomura  
“Nobel Biomimetic Polymer Materials Prepared by Self-organization”  
France-Japan Workshop Bio-inspired approaches: Micro- & Nano-Architectures, Materials & Imaging (IECB),  
Bordeaux, France (Oct 11-12)
- Hiroshi Yabu  
“Hierarchic Structures in Spherical Confinement Spaces of Block-copolymers and Polymer Blends”  
China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, 中国 (Oct 6-8)
- Hiroshi Yabu, Yuki Nakamichi, Yuji Hirai, Masatsugu Shimomura  
“Assemblies of Inorganic Nanoparticles in Spherically Confined Microphase Separations of Polymer Blends and  
Block-copolymers”  
3DMR, 韓国, 済州島 (Jun 27 - Jul 1)
- Yuji Hirai, Hiroshi Yabu, Yasutaka Matsuo, Kuniharu Ijro, Masatsugu Shimomura  
“Fabrication of Biomimetic Wettability Patterned Silicon Surfaces by using Self-organized Honeycomb Masks”  
The 3rd Asian Symposium on Advanced Materials –Chemistry & Physics of Functional Materials–, 日本, 福岡  
(Sep 19-22)

(国際発表他、14 件)

(国内)

- 下村政嗣, 針山孝彦, 石井大佑, 平井悠司, 藪浩, 居城邦治, 松尾保孝, 下澤楯夫, 辻井薫, 堀口弘子  
「フナムシのオープンキャピラリによる吸水機構」  
第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム (横浜開港記念会館) (12 月 19-21 日)
- 下村政嗣  
「バイオミメティックサーフェス・デザイン: 多機能性と自己組織化」  
第 31 回表面科学学術講演会, タワーホール船堀 (12 月 15-17 日)
- 藪浩  
「自己組織化による高分子微粒子の作製と有機-無機ハイブリッドへの展開」  
化学系学協会東北大会 (9 月 17-18 日)
- 藪浩  
「ナノ構造を持つ高分子微粒子の作製と有機-無機ハイブリッド構造体への展開」  
高分子学会九州支部若手研究会 (7 月 8 日)
- 平井悠司, 中西貴之, 藪浩, 下村政嗣  
「ディウェッティングを利用した異方性透明導電膜の作製」  
第 72 回応用物理学会学術講演会, 日本, 山形 (8 月 29 日-9 月 2 日)

(国内発表他、44 件)

## 窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター

### 超臨界流体・反応研究分野

(国際)

- Chiaki Yokoyama, Takanori, Hashimoto, Quanxi Bao, Yuji Kagamitani, Kun Qiao  
“Ammonothermal Crystal Growth of Gallium Nitride using ZnCl<sub>2</sub> as Mineralizer”  
The 6th Joint China-Japan Chemical Engineering Symposium, China, Wuhan (Jun 20-24)
- Kun Qiao, Mizuki Nakajima, Nobuhisa Kobayashi, Quanxi Bao, Daisuke Tomida, Chiaki Yokoyama  
“Efficient dehydration of aldoximes to nitriles catalyzed by a novel Lewis acidic ionic liquid”  
The 6th Joint China-Japan Chemical Engineering Symposium, China, Wuhan (Jun 20-24)
- D. Tomida, T. Odashima, K. Qiao, C. Yokoyama  
“Density and Thermal Conductivity of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + Methanol Mixture”  
The 19th European Conference on Thermophysical Properties, Greece, Thessaloniki (Aug 28 - Sep 1)
- Yoshio Masuda, Akira, Suzuki, Tohru Ishiguro, Chiaki Yokoyama  
“Heat and Fluid Flow in Solvothermal Autoclave for Single-Crystal Growth Process”  
Eighth International Conference on Flow Dynamics, Japan, Sendai (Nov 9-11)

(国内)

- 包全喜, 澤山拓洋, 鏡谷勇二, 富田大輔, 横山千昭, 石黒徹  
「酸性触媒を用いたアモノサルマ法による GaN 結晶作製」  
化学工学会 第 76 年会 (3 月 22-24 日)

- 富田大輔, 喬焜, 横山千昭  
「1-Alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide の粘性率測定及び相関」  
化学工学会 第 76 年会 (3 月 22-24 日)
- 鏡谷勇二, 包全喜, 澤山拓洋, 富田大輔, 羽豆耕治, 秩父重英, 横山千昭, 石黒徹  
「アモノサーマル法による GaN 結晶育成速度の圧力・鋳化剤依存性」  
2011 年春季応用物理学会 (3 月 24-27 日)
- 包全喜, 澤山拓洋, 富田大輔, 横山千昭, 石黒徹  
「ハロゲン化アンモニウムを鋳化剤に用いたアモノサーマル法による GaN 結晶作製」  
化学工学会 第 43 回秋季大会, 名古屋 (9 月 14-16 日)
- 小林信久, 喬焜, 横山千昭  
「エステル化反応における酸性イオン液体触媒の反応速度解析」  
第 2 回イオン液体討論会, 京都 (12 月 16-17 日)

(国内発表他、6 件)

## 活性反応場・合成研究分野

## (国際)

- H. Morito, J. Anzai, H. Yamane  
“Synthesis of NaB<sub>5</sub>C ceramics prepared by reaction sintering”  
Baltic Boat Conference 2011 (BBC 2011), Estonia, Tallinn (Jun 17)
- H. Morito, J. Anzai, H. Yamane  
“Synthesis of NaB<sub>5</sub>C ceramics prepared by reaction sintering”  
12th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society (ECerS XII), Sweden, Stockholm (Jun 20-21)
- H. Morito, H. Yamane  
“Synthesis of Na<sub>8</sub>B<sub>74.5</sub>Si<sub>17.5</sub> bulk ceramics by reaction sintering”  
The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PACRIM 9), Cairns, Australia (Jul 10-14)
- Takahiro Yamada, Hisanori Yamane  
“Low-temperature Preparation of Thermoelectric Transition Metal Silicides Using Na”  
The 4th International Symposium on Functional Materials, Japan, Sendai (Aug 2-6)
- Hisanori Yamane  
“Silicon-sodium melt process for SiC porous ceramics”  
Composites at Lake Louise 2011, Canada, Lake Louise (Oct 30-Nov 4)

(国際発表他、3 件)

## (国内)

- 川野哲也, 山根久典  
「Mg<sub>5</sub>SnO<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結晶構造解析」  
第 49 回セラミックス基礎科学討論会, 日本, 岡山 (1 月 11-12 日)
- 山田高広  
「Na フラックスを用いたケイ化物材料の低温合成」  
表面技術協会 関東支部・第 82 回講演会, 日本, 長野市 (11 月 25 日)
- 山田高広  
「Na を利用した金属ケイ化物の新しい合成手法」  
日本セラミックス協会 第 24 回秋季シンポジウム, 日本, 札幌市 (9 月 7-9 日)
- 森戸春彦, 山根久典, B. Eck, R. Dronskowski  
「Na<sub>8</sub>B<sub>74.5</sub>Si<sub>17.5</sub> の合成と結晶構造」  
日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム, 日本, 札幌 (9 月 7-9 日)
- 森戸春彦, 山根久典  
「新規ホウ化物 Na<sub>8</sub>B<sub>74.5</sub>Si<sub>17.5</sub> 多孔体の合成」  
日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会, 日本, 沖縄 (11 月 7-9 日)

(国内発表他、14 件)

## 量子構造形成 / 基板・デバイス評価研究分野

## (国際)

- S. F. Chichibu, K. Hazu, T. Onuma, A. Uedono, and T. Sota  
“Identification of extremely radiative nature of AlN by time-resolved photoluminescence and time-resolved cathodoluminescence measurements”  
The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Photonics West 2011, LASE, Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructures XV (OE105), No.7937-34, San Francisco, USA (Jan 22-27)
- S. F. Chichibu, T. Onuma, K. Hazu, T. Sota, and A. Uedono  
“Time-resolved photoluminescence and time-resolved cathodoluminescence studies on AlN and high AlN mole fraction AlGaIn alloys”  
European Materials Research Society, 2011 Spring Meeting, Session F: Group III nitrides and their heterostructures for electronics and photonics, No. F-53, Congress Center, Nice, France (May 9-13)

- S. F. Chichibu, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Onuma, D. Ehrentaut, T. Fukuda, and T. Ishiguro  
“Optical properties of GaN films and an AlGaIn/GaN heterostructure fabricated on GaN substrates grown by the ammonothermal method using gas-phase synthesized  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mineralizer”  
5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS-2011), No. We-B4, Ise-Shima National Park, Toba, Mie, Japan (May 22-26)
- S. F. Chichibu, T. Onuma, K. Hazu, T. Sota, and A. Uedono  
“Time-resolved photoluminescence and time-resolved cathodoluminescence studies on AlN and high AlN mole fraction AlGaIn alloys”  
The 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), No. E3.4, Glasgow, UK (Jul 10-15)
- K. Hazu, A. N. Fouda, M. Haemori, T. Nakayama, A. Tanaka, and S. F. Chichibu  
“Crystal phase-selective epitaxy of rutile and anatase Nb-doped  $\text{TiO}_2$  films on a GaN template by the helicon-wave-excited-plasma sputtering epitaxy”  
The 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), No. B9.4, Glasgow, UK (Jul 10-15)

(国際発表他、11 件)

## (国内)

- 秩父重英, 羽豆耕治, 尾沼猛儀, 上殿明良  
「AlN エピタキシャル薄膜の発光寿命と点欠陥他の関係について」  
2011 年秋季応用物理学会, 日本, 山形 (8 月 29 日-9 月 2 日)
- 秩父重英, 羽豆耕治, 鏡谷勇二, 尾沼猛儀, D. Ehrentaut, 福田承生, 石黒徹  
「アモノサーマル GaN 基板上に形成した AlGaIn/GaN の時間分解フォトルミネッセンス評価」  
2011 年秋季応用物理学会, 日本, 山形 (8 月 29 日-9 月 2 日)
- 張成燾, 羽豆耕治, 秩父重英  
「ウルツ鉱型  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  混晶の弾性テンソル要素  $C_{13}$ 、 $C_{33}$  に関する考察」  
2011 年秋季応用物理学会, 日本, 山形 (8 月 29 日-9 月 2 日)
- 羽豆耕治, 中山徳行, 田中明和, 秩父重英  
「ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシーによる c 面 GaN 上へのルチル/アナターゼ  $\text{TiO}_2\text{:Nb}$  薄膜の結晶相選択成長 (2)」  
2011 年秋季応用物理学会, 日本, 山形 (8 月 29 日-9 月 2 日)
- 秩父重英  
「フェムト秒パルス電子線を用いた窒化物半導体の時間・空間分解カソードルミネッセンス計測」  
多元系機能性材料研究会平成 23 年度年末講演会, 松山市 (12 月 9-10 日)

(国内発表他、24 件)

## 表界面反応制御・基板作製研究分野

## (国際)

- M.Adachi, K.Maeda, A.Tanaka, D.Morikawa, K.Tsuda, H.Kobatake, M.Ohtsuka, H.Fukuyama  
“Solution growth of AlN layer on nitrided sapphire substrate under normal pressure using Ga-Al binary flux”  
5th Asia-Pacific Workshop on Widegap Semiconductors (APWS-2011), Japan, Mie (May 22-26)
- M.Adachi, A.Tanaka, D.Morikawa, K.Tsuda, H.Kobatake, M.Ohtsuka, H.Fukuyama  
“Dislocation and polarity analysis of AlN layer grown from liquid phase epitaxy using Ga-Al flux”  
9th International Conference on Nitride semiconductors(ICNS-9), UK, Glasgow (Jul 10-15)
- T.Kumada, M.Ohtsuka, H.Fukuyama  
“Influence of sputtering power and  $\text{N}_2$  flow ratio on crystalline quality of AlN layers deposited at 823 K by RF reactive sputtering”  
9th International Conference on Nitride semiconductors(ICNS-9), UK, Glasgow, (Jul 10-15)
- K.Morohoshi, M.Uchikoshi, M.Isshiki, H.Fukuyama  
“Influence of oxygen and carbon activities on surface tension of liquid iron studied using oscillating droplet method”  
19th European Conference on Thermophysical Properties(19th ECTP), Greece, Thessaloniki (Aug 28-Sep 1)
- K.Sugie, H.Kobatake, H.Fukuyama, M.Uchikoshi, M.Isshiki, K.Sugioka, T.Tsukada  
“Noncontact laser modulation calorimetry for high purity liquid iron”  
19th European Conference on Thermophysical Properties(19th ECTP), Greece, Thessaloniki (Aug 28-Sep 1)

(国際発表他、4 件)

## (国内)

- 熊田智行, 大塚 誠, 福山博之  
「反応性スパッタ法により 823K で作製された AlN 膜の結晶品質に及ぼす窒素流量比の影響」  
第 72 回 応用物理学会学術講演会, 日本, 山形 (8 月 29 日-9 月 2 日)
- 高杉茉莉, 安達正芳, 福山博之, 田中明和  
「Ga-Al フラックスを用いた単結晶 AlN 膜の作製とその評価」  
日本金属学会 2011 年秋季講演 (第 149 回) 大会, 日本, 宜野湾市 (11 月 7-9 日)
- 加藤三香子, 小島秀和, 大塚 誠, 福山博之  
「アルミナの炭素熱還元挙動の温度依存性」  
日本金属学会 2011 年秋季講演 (第 149 回) 大会, 日本, 宜野湾市 (11 月 7-9 日)

- 諸星圭祐, 打越雅仁, 一色 実, 福山博之  
「C と O の吸脱着過程における溶鉄の動的表面張力挙動」  
第 32 回日本熱物性シンポジウム, 日本, 横浜市 (11 月 21-23 日)
- 杉江一寿, 高野隼一, 小島秀和, 福山博之  
「溶融 Fe-Ni 合金への非接触レーザー周期加熱カロリーメトリー」  
第 32 回日本熱物性シンポジウム, 日本, 横浜市 (11 月 21-23 日)

(国内発表他、37 件)

## 窒化物結晶寄附研究部門

(国際)

- Yuji Kagamitani, Quanxi Bao, Shigefusa F. Chichibu, Kazumasa Sugiyama, Tsuguo Fukuda, Toru Ishiguro, Chiaki Yokoyama  
“Ga<sub>N</sub> Growth by the Ammonothermal Method Using an Acidic Mineralizer”  
International Conference on Materials for Advanced Technologies 2011, Singapore (Jun 26 - Jul 1)
- K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Onuma, D. Ehretraut, T. Fukuda, T. Ishiguro, S. F. Chichibu  
“Time-resolved photoluminescence of a two-dimensional electron gas in an Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/GaN heterostructure fabricated on GaN substrates grown by the ammonothermal method using acidic mineralizers”  
European Materials Research Society, 2011 Spring Meeting, France, Nice (May 9-13)
- S. F. Chichibu, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Onuma, D. Ehretraut, T. Fukuda, T. Ishiguro  
“Optical properties of GaN films and an AlGa<sub>N</sub>/GaN heterostructure fabricated on GaN substrates grown by the ammonothermal method using gas-phase synthesized NH<sub>4</sub>Cl mineralizer”  
5th Asia-Pacific Workshop (APWS-2011), Japan, Mie (May 22-26)
- Chiaki Yokoyama, Takanori, Hashimoto, Quanxi Bao, Yuji Kagamitani, Kun Qiao  
“Ammonothermal Crystal Growth of Gallium Nitride using ZnCl<sub>2</sub> as Mineralizer”  
The 6th Joint China-Japan Chemical Engineering Symposium, China, Wuhan (Jun 20-24)
- S. F. Chichibu, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Onuma, D. Ehretraut, T. Fukuda, T. Ishiguro  
“Ammonothermal growth of low oxygen concentration GaN using a dry acidic mineralizer and fabrication of an Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N/GaN heterostructure”  
The 9th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-9), UK, Glasgow (Jul 10-15)

(国際発表他、1 件)

(国内)

- 包全喜, 澤山拓洋, 鏡谷勇二, 富田大輔, 横山千昭, 石黒徹  
「酸性鉱化剤を用いたアモノサルマル法による GaN 結晶作製」  
化学工学会第 76 年会, 東京 (3 月 22-24 日)
- 鏡谷勇二, 包全喜, 澤山拓洋, 富田大輔, 羽豆耕治, 秩父重英, 横山千昭, 石黒徹  
「アモノサルマル法による GaN 結晶育成速度の圧力・鉱化剤依存」  
2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川 (3 月 24-27 日)
- 包全喜, 澤山拓洋, 富田大輔, 横山千昭, 石黒徹  
「ハロゲン化アンモニウムを鉱化剤に用いたアモノサルマル法による GaN 結晶作製」  
化学工学会第 43 回秋季大会, 名古屋 (9 月 14-16 日)
- 包全喜, 澤山拓洋, 橋本貴範, 佐藤福馬, 富田大輔, 羽豆耕治, 秩父重英, 横山千昭, 石黒徹  
「酸性アモノサルマル法による GaN 結晶育成」  
第 11 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台 (12 月 8 日)
- 橋本貴範, 澤山拓洋, 佐藤福馬, 包全喜, 羽豆耕治, 富田大輔, 喬焜, 秩父重英, 石黒徹, 横山千昭  
「NH<sub>4</sub>I を用いたアモノサルマル法による GaN 結晶の高速育成」  
第 11 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台 (12 月 8 日)

(国内発表他、8 件)

## 多元物質科学研究所業績目録 平成 23(2011) 年 1 月–12 月

### 分 類

A:オリジナル論文 (欧文); C:総説・解説 (欧文); E:著書 (洋書); G:国際会議のプロシーディングス; I:その他;  
B:オリジナル論文 (和文); D:総説・解説 (和文); F:著書 (和書); H:研究所報告等;

### (有機・生命科学研究所部門)

#### 生命機能分子合成化学研究分野

- C-001 Induced Cross-Linking Reactions to Target Genes Using Modified Oligonucleotides  
Nagatsugi, F., Imoto, S.,  
Org. Biomol. Chem, **9**(8) 2579–2585 (2011)
- D-001 Nagatsugi, F. Development of the Highly Selective Reactions to Target Gene for the Control of the Gene Expression in Cells  
Nagatsugi, F.  
Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan, **69** 108–117 (2011)
- D-002 自己活性化インテリジェント人工核酸  
永次 史  
核酸化学のニュートレンド, **06** 48–62 (2011)

#### 生命機能制御物質化学研究分野

- A-001 Novel strategy of supramolecular asymmetric photochirogenesis with tailor-made biopolymers as chiral reaction fields  
Wada, Takehiko, Sakamoto, Seiji, Murakami, Makoto, Araki, Yasuyuki, Inoue, Yoshihisa  
Journal of Photopolymer Science and Technology, **24** 595–596 (2011)
- A-002 Planar-to-Planar Chirality Transfer in the Excited State. Enantiodifferentiating Photoisomerization of Cyclooctenes Sensitized by Planar-Chiral Paracyclophane  
Maeda, Ryo, Wada, Takehiko, Mori, Tadashi, Kanomata, Nobuhiro, Inoue, Yoshihisa  
Journal of the American Chemical Society, **133** 10379–10381 (2011)
- A-003 Role of entropy in supramolecular photochirogenesis: enantiodifferentiating photoisomerization of cyclooctenes in chiral sensitizer-immobilized MCM-41 cavities,  
Maeda, Ryo, Wada, Takehiko, Mori, Tadashi, Iwamoto, Masakazu, Inoue, Yoshihisa  
Photochemical & Photobiological Sciences, **10** 1390–1392 (2011)
- D-098 生体高分子をキラル反応場として活用した超分子不斉光化学系の創製 –環境調和型不斉合成法の開発を目指して–  
和田健彦  
高分子, **60** 757–761 (2011)
- D-099 刺激応答性人工核酸, 核酸化学のニュートレンド  
和田健彦  
化学同人, 71–77 (2011)
- D-100 生体高分子表面をキラルソフトインターフェース反応場として活用した超分子不斉光化学系の創製 –環境調和型不斉合成法の開発を目指して–  
和田健彦  
表面科学, **32** 627–633 (2011)
- D-101 フロンティア生命化学研究会にとっての世界化学年...  
和田健彦  
生命化学研究会レター, **35** 3–5 (2011)
- D-102 耐震補強工事の思わぬ「弱点」 –東北大学多元研の例から–  
和田健彦  
化学, **66** 38–39 (2011)
- D-103 阪神淡路大震災、そして東日本大震災を経験して...  
和田健彦  
生命化学研究会レター, **36** 43–48 (2011)
- F-029 次世代バイオミメティックス研究の最前線 –生物多様性に学ぶ–  
和田健彦  
“4. 生物に学ぶ機能制御法 –細胞内環境応答性人工核酸の創製–”, 下村政嗣監修, CMC 出版, 169–178 (2011)

#### 生命類似機能化学研究分野

- A-004 Mimicking Multipass Transmembrane Proteins: Synthesis, Assembly and Folding of Alternating Amphiphilic Multiblock Molecules in Liposomal Membranes  
Takahiro Muraoka, Tatsuya Shima, Tsutomu Hamada, Masamune Morita, Masahiro Takagi, Kazushi Kinbara  
Chemical Communications, **47**(1) 194–196 (2011)



- A-005 Controlling Volume Shrinkage in Soft Lithography through Heat-Induced Cross-Linking of Patterned Nanofibers  
Yasunao Miyamura, Chiyoung Park, Kazushi Kinbara, Frank A. Leibfarth, Craig J. Hawker, Takuzo Aida  
Journal of the American Chemical Society, **133** 2840–2843 (2011)
- A-006 Structural and energetic hot-spots for the interaction between a ladder-like polycyclic ether and the anti-ciguatoxin antibody 10C9Fab  
Ui M, Tanaka Y, Tsumuraya T, Fujii I, Inoue M, Hiramata M, Tsumoto K  
Molecular Biosystems, **7**(3) 793–798 (2011)
- B-001 光で駆動する分子機械の設計  
金原 数  
化学と教育, **59**(4) 210–211 (2011)
- D-003 光で駆動する分子機械の設計  
金原 数  
化学と教育, **59**(4) 210–211 (2011)

#### 生体高分子化学研究分野

- A-007 Heme-binding characteristics of the isolated PAS-B domain of mouse Per2, a transcriptional regulatory factor associated with circadian rhythms  
Koya Hayasaka, Kenichi Kitanishi, Jotaro Igarashi, Toru Shimizu  
Biochimica et Biophysica Acta, **1814**(2) 326–333 (2011)
- A-008 Autophosphorylation of heme-regulated eukaryotic initiation factor 2 $\alpha$  kinase and the role of the modification in catalysis  
Jotaro Igarashi, Takehiko Sasaki, Noriko Kobayashi, Shinji Yoshioka, Miyuki Matsushita, Toru Shimizu  
FEBS Journal, **278**(6) 918–928 (2011)
- A-009 Identification and Functional and Spectral Characterization of a Globin-coupled Histidine Kinase from *Anaeromyxobacter* sp. Fw109-5  
Kenichi Kitanishi, Kazuo Kobayashi, Takeshi Uchida, Koichiro Ishimori, Jotaro Igarashi, Toru Shimizu  
Journal of Biological Chemistry, **286**(41) 35522–35534 (2011)
- A-010 A hydrogen-bonding network formed by the B10-E7-E11 residues of a truncated hemoglobin from *Tetrahymena pyriformis* is critical for stability of bound oxygen and nitric oxide detoxification.  
Jotaro Igarashi, Kazuo Kobayashi, Arika Matsuoka  
Journal of Biological Inorganic Chemistry, **16**(4) 599–509 (2011)
- A-011 Phosphorylation of a Heme-regulated Eukaryotic Initiation Factor 2 $\alpha$  Kinase Enhances the Interaction with Heat shock Protein 90 and Substantially Upregulates Kinase Activity  
Kentaro Mukai, Toru Shimizu, Jotaro Igarashi  
Proteins & Peptide Letters, **18**(12) 1251–1257 (2011)
- A-012 Structural Dynamics of EcDOS Heme Domain Revealed by Time-Resolved Ultraviolet Resonance Raman Spectroscopy  
Samir F. El-Mashtoly, Minoru Kubo, Satoru Nakashima, Toru Shimizu, Teizo Kitagawa  
The Journal of Physical Chemistry Letters, **2** 2212–2217 (2011)

#### タンパク機能解析研究分野

- A-013 Heme regulates B-cell differentiation, antibody class switch, and heme oxygenase-1 expression in B cell as a ligand of Bach2  
M. Watanabe-Matsui, A. Muto, T. Matsui, A. Itoh-Nakadai, O. Nakajima, K. Murayama, M. Yamamoto, M. Ikeda-Saito, K. Igarashi  
Blood, **117**(20) 5438–5448 (2011)
- A-014 Binding and Selectivity of the Marine Toxin Neodysiherbaine A and Its Synthetic Analogues to GluK1 and GluK2 Kainate Receptors  
M. Unno, M. Shinohara, K. Takayama, H. Tanaka, K. Teruya, K. Doh-ura, R. Sakai, M. Sasaki, M. Ikeda-Saito  
Journal of Molecular Biology, **413**(3) 667–683 (2011)
- D-004 ヘム分解酵素における酸素活性化：活性酸素の有効利用  
松井敏高  
生物物理, **51**(3) 132–133 (2011)
- D-005 金属タンパク質の X 線結晶構造解析：ヘム分解酵素の反応中間体  
海野昌喜, 松井敏高, 齋藤正男  
日本結晶学会誌, **53**(3) 213–218 (2011)

#### 生物分子機能計測研究分野

- A-015 Coordinated Reversal of Flagellar Motors on a Single *Escherichia coli* Cell,  
Shun Terasawa, Hajime Fukuoka, Yuichi Inoue, Takashi Sagawa, Hiroto Takahashi, Akihiko Ishijima  
Biophysical Journal, (2011)
- A-016 Two methods of temperature control for single-molecule measurements.  
Matthew A. B. Baker, Yuichi Inoue, Kuniaki Takeda, Akihiko Ishijima, Richard M. Berr  
European Biophysics Journal, **5** 651–660 (2011)

## D-006 大腸菌複数べん毛モーターの回転方向転換における同期性

福岡 創  
生物物理, **51**(5) 234–235 (2011)

## 生命分子ダイナミクス研究分野

## A-017 Time-Resolved Small-Angle X-ray Scattering Study of the Folding Dynamics of Barnase

Tsuyoshi Konuma, Tetsunari Kimura, Shuzo Matsumoto, Yuji Goto, Tetsuro Fujisawa, Alan R. Fersht, Satoshi Takahashi  
Journal of Molecular Biology, **405** 1284–1294 (2011)

## C-002 Staring at a Protein : Ensemble and Single-Molecule Investigations on Protein-Folding Dynamics

Satoshi Takahashi, Kiyoto Kamagata  
Advances in Chemical Physics, **146** (2011)

## D-007 新しいタンパク質科学の可能性-新時代を切り拓くマルチタレント David Baker-

鎌形清人, 高橋聡  
化学, (2011)

## D-008 一分子蛍光観察法を用いたタンパク質フォールディングの解明

小井川浩之, 鎌形清人, 高橋聡  
高分子, (2011)

## E-001 Protein Folding and Misfolding Shining Light by Infrared Spectroscopy

Satoshi Takahashi, Tetsunari Kimura  
“Watching Dynamical Events in Protein Folding in the Time Domain from Submilliseconds to Seconds: Continuous-Flow Rapid-Mixing Infrared Spectroscopy”, (2011)

## ( 無機材料研究部門 )

## 高純度材料研究分野

## A-018 Development of a Nondestructive Method Utilizing X-ray Diffraction for the Evaluation of Grain Size Distributions of Cu Interconnects

Takashi Inami, Jin Onuki, Minoru Isshiki  
Electrochemical and Solid-State Letters, **14**(5) H208–H211 (2011)

## A-019 Anion-exchange Behavior of Mo(V) and W(VI) in HCl Solutions

Masahito Uchikoshi, Tadasuke Nagahara, Jae-Won Lim, Sang-Bae Kim, Kouji Mimura, Minoru Isshiki  
High Temperature Materials and Processes, **30**(4) 345–352 (2011)

## A-020 Purification of Hafnium by Hydrogen Plasma Arc Melting

Kouji Mimura, Keigo Matsumoto, Minoru Isshiki  
Materials Transactions, **52**(2) 159–165 (2011)

## A-021 Preparation of high purity metals for advanced devices

Minoru Isshiki, Kouji Mimura, Masahito Uchikoshi  
Thin Solid Films, **519**(24) 8451–8455 (2011)

## B-002 陽電子プローブマイクロアナライザーによる塑性変形した純鉄の空孔型欠陥マップ

藤浪真紀, 河島祐二, 柳響介, 神野智史, 打越雅仁, 一色実, 鈴木茂  
鉄と鋼, **97**(5) 266–272 (2011)

## B-003 高純度めっき材料を用いた低抵抗率 Cu 配線形成プロセスの 8 インチウエハによる検証

田代 優, 門田 裕行, 伊藤 雅彦, 打越 雅仁, 三村 耕司, 一色 実, 大貫 仁  
日本金属学会誌, **75**(7) 386–391 (2011)

## D-009 金属の高純度精製プロセス

三村耕司, 打越雅仁, 一色実  
金属, **81**(11) 941–948 (2011)

## F-001 レアメタル便覧

打越雅仁, 一色実  
“イオン交換樹脂一覧” (2011)

I-001 化学気相輸送法による  $\text{MnSi}_{2-x}$  単結晶の結晶成長

佐藤俊介, 打越雅仁, 三村耕司, 一色実  
第 11 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台, 日本 (2011.12.8)

## I-002 陽電子プローブマイクロアナライザーと電子線後方散乱回折装置による高純度鉄塑性変形過程のミクロ構造評価

大島永康, 鈴木良一, 天神林和樹, 筒井拓朗, 上殿明良, 藤浪真紀, 打越雅仁, 鈴木茂, 一色実  
第 11 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台, 日本 (2011.12.8)

## 金属機能設計研究分野

A-022 CO hydrogenation over a hydrogen-induced amorphization of intermetallic compound  $\text{CeNi}_2$ 

N. Endo, S. Ito, K. Tomishige, S. Kameoka, A.P. Tsai, T. Hirata, C. Nishimura  
Catalysis Today, **164** 293–296 (2011)

## A-023 Evolution of microstructure induced by calcination in leached Al-Cu-Fe quasicrystal and its effects on catalytic activity

- T. Tanabe, S. Kameoka, A. P. Tsai  
Journal of Materials Science, **46(7)** 2242–2250 (2011)
- A-024 Shape- and Size-Controlled Synthesis in Hard Templates: Sophisticated Chemical Reduction for Mesoporous Monocrystalline Platinum Nanoparticles  
H. Wang, H.Y. Jeong, M. Imura, L. Wang, L. Radhakrishnan, Nobuhisa Fujita, T. Castle, O. Terasaki, Y. Yamauchi  
Journal of the American Chemical Society, **133(37)** 14526–14529 (2011)
- A-025 Catalytic properties dominated by electronic structures in PdZn, NiZn and PtZn intermetallic compounds  
K. Nozawa, N. Endo, S. Kameoka, A.P. Tsai, Y. Ishii  
Journal of the Physical Society of Japan, **80** 064801 (2011)
- A-026 Texture and mechanical properties in rare-earth free quasicrystal reinforced Mg-Zn-Zr alloys prepared by extrusion  
S. Ohhashi, A. Kato, M. Demura, A.P. Tsai  
Materials Science and Engineering A, **528** 5871–5874 (2011)
- A-027 High catalytic activity of hydrogenation of ethylene over an amorphous CeNi<sub>2</sub>Hx  
N. Endo, S. Kameoka, A.P. Tsai, T. Hirata, C. Nishimura  
Materials Transactions, **52(9)** 1794–1798 (2011)
- A-028 Synthesis of large single grain 1/1 approximant crystals in the Ag-In-Eu system by the self-flux method  
Can Cui, An-Pang TSAI  
Philosophical Magazine, **91** 2443–2449 (2011)
- A-029 Atomic pair distribution function (PDF) analysis of Raney Pd and Rh fine particles  
R. Murao, K. Sugiyama, Y. Kashiwagi, S. Kameoka, A.P. Tasi  
Philosophical Magazine, **91** 2954–2961 (2011)
- A-030 Anomalous vibration dynamics in the Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> phase  
H. Euchner, S. Ohashi, A.P. Tsai, S. Lidin, C. Pay Gomez, M. de Boissieu  
Physical Review B, **83** 144202-1–144202-17 (2011)
- A-031 Pressure-Induced formation of Intermediate-valence quasicrystalline system in Cd-Mg-Yb alloy  
Tetsu Watanuki, Daichi Kawana, Akihiko Machida, An-Pang Tsai  
Physical Review B, **84** 054207-1–054207-6 (2011)
- A-032 Electrical, magnetic, and thermal properties of the single-grain Ag<sub>42</sub>In<sub>42</sub>Yb<sub>16</sub> icosahedral quasicrystal: Experiment and modeling  
M. Bobnar, S. Vrtnik, Z. Jaglicic, M. Wnecka, C. Cui, An-Pang Tsai, J. Dolinsek  
Physical Review B, **84** 134205-1–134205-10 (2011)
- A-033 Laves phases in RE(Mg,Cd)<sub>2</sub> (RE=rare earth) pseudo-binary alloys  
Nobuhisa Fujita, Shin-ichi Kikuchi, An-Pang Tsai  
Solid State Sciences, **13(4)** 698–698 (2011)
- B-004 点集合置換法による正二十面体対称準周期タイリングの作成  
藤田伸尚  
数理解析研究所講究録, **1725** 1–14 (2011)
- D-010 金属組織制御を利用した触媒調製  
亀岡聡  
まてりあ, **50(11)** 473–479 (2011)
- D-011 ノーベル化学賞ー準結晶の発見  
蔡 安邦  
パリティ, **29** 35–38 (2011)
- D-012 準結晶を発見したシェヒトマン教授  
蔡 安邦  
現代化学, **489** 32–35 (2011)
- D-013 金属学からの合金設計と触媒機能制御  
蔡 安邦  
触媒, **53(1)** 2–8 (2011)
- F-002 触媒調製ハンドブック  
亀岡聡  
“第1編 第3章 第6節 「Au-Cu 系合金触媒」”, 84–85, エヌティーエス (2011)

#### 環境無機材料化学研究分野

- A-034 Synthesis of One-Dimensional Potassium Tungsten Bronze with Excellent near-Infrared Absorption Property  
Chongshen Guo, Shu Yin, Lijun Huang, Tsugio Sato  
ACS Applied Materials & Interfaces, **3** 2794–2799 (2011)
- A-035 Synthesis and Photoluminescent Properties of (La, Ca)<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> : Ce<sup>3+</sup> Fine Powder Phosphors for Solid-State Lighting  
Takayuki Suehiro, Naoto Hirosaki, Rong-Jun Xie  
ACS Applied Materials & Interfaces, **3(3)** 811–816 (2011)
- A-036 Visible light photocatalytic activity induced by the carboxyl group chemically bonded on the surface of SrTiO<sub>3</sub>

- Uyi Sulaeman, Shu Yin, Tsugio Sato  
Applied Catalysis B: Environmental, **102** 286–290 (2011)
- A-037 The influence of synthesis method on the properties of iron contained N doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts  
Zhang Peilin, Shu Yin, Tsugio Sato  
Applied Catalysis B: Environmental, **103** 462–469 (2011)
- A-038 Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of chromium-doped SrTiO<sub>3</sub> nanoparticles  
Uyi Sulaeman, Shu Yin, Tsugio Sato  
Applied Catalysis B: Environmental, **105** 206–210 (2011)
- A-039 Novel luminescent photocatalytic deNO<sub>x</sub> activity of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : (Eu, Nd)/TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> composite  
Huihui Li, Shu Yin, Tsugio Sato  
Applied Catalysis B: Environmental, **106** 586–591 (2011)
- A-040 One-Step Preparation of Blue-Emitting (La, Ca)Si<sub>3</sub>(O, N)<sub>5</sub> : Ce<sup>3+</sup> Phosphors for High-Color Rendering White Light-Emitting Diodes  
A. Yaguchi, T. Suehiro, T. Sato, N. Hirotsaki  
Applied Physics Express, **4**(2) 022101-1–3 (2011)
- A-041 Discovery of an excellent IR absorbent with a broad working waveband: Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> nanorods  
Chongshen Guo, Shu Yin, Lijun Huang, Lu Yang, Tsugio Sato  
Chemical Communications, **47** 8853–8855 (2011)
- A-042 A facile and quick solvothermal synthesis of 3D microflower CeO<sub>2</sub> and Gd:CeO<sub>2</sub> under subcritical and supercritical conditions for catalytic applications  
Devaraju M. Kempaiah, Shu Yin, Tsugio Sato  
CrystEngComm, **13** 741–746 (2011)
- A-043 Solvothermal Synthesis of Caesium Tungsten Bronze in the Presence of Various Organic Acids and Its NIR Absorption Properties  
Chongshen Guo, Shu Yin, Kenji Adachi, Takeshi Chonan, Tsugio Sato  
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **18**(032014) 1–4 (2011)
- A-044 Synthesis of Morphology Controlled Aluminum Oxide by Hydrothermal Reaction  
L Yang, S Yin, T Sato  
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **18**(032015) 1–5 (2011)
- A-045 Effect of Sr/Ti Ratio on the Photocatalytic Properties of SrTiO<sub>3</sub>  
U Sulaeman, S Yin, T Sato  
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **18**(032018) 1–4 (2011)
- A-046 Synthesis and Piezoelectric Properties Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>0.5</sub>(Na, K)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> by a Novel Composite-hydroxide-mediated Approach  
T Kimura, S Yin, T Hashimoto, A Sasaki, Y Tokano, T Sato  
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **18**(032027) 1–4 (2011)
- A-047 Synthesis of Plate-like Zinc Oxide Particles by the Transcription of Precursor's Shape  
S Yin, T Goto, F Gobo, Y F Huang, P L Zhang, T Sato  
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **18**(042004) 1–4 (2011)
- A-048 Effect of Synthesis Methods on the Photocatalytic DeNO<sub>x</sub> Activity of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:(Eu, Nd)/TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> Composites  
H H Li, S Yin, T Sato  
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **18**(172003) 1–5 (2011)
- A-049 Preparation and Characterization of Attapulgite/TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> for a Visible Light Responsive Photocatalyst  
P Zhang, S Yin, H Tanaka, T Sato  
IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, **18**(172006) 1–4 (2011)
- A-050 Eu<sup>3+</sup> : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microspheres and Microcubes: A Supercritical Synthesis and Characterization  
M Kempaiah Devaraju, Shu Yin, Tsugio Sato  
Inorganic Chemistry, **50** 4698–4704 (2011)
- A-051 Solvothermal Synthesis and characterization of tungsten oxides with controllable morphology and crystal phase  
Jing-Xiao Liu, Xiao-Li Dong, Xiang-Wen Liu, Fei Shi, Shu Yin, Tsugio Sato  
Journal of Alloys and Compounds, **509** 1482–1488 (2011)
- A-052 Nanocarbon-dependent Synthesis of ZrB<sub>2</sub> in a Binary ZrO<sub>2</sub> and Boron System  
Ruixing Li, Haijie Lou, Shu Yin, Yun Zhang, Yanshan Jiang, Bin Zhao, Junping Li, Zhihai Feng, Tsugio Sato  
Journal of Alloys and Compounds, **509** 8581–8583 (2011)
- A-053 Facile synthesis of homogeneous Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> nanorods with excellent low-emissivity and NIR shielding property by a water controlled-release process  
Chongshen Guo, Shu Yin, Mei Yan, Tsugio Sato  
Journal of Materials Chemistry, **21** 5099–5105 (2011)
- A-054 Synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor with various particles morphologies by solvothermal reaction in methanol-water system  
Kouichi Nakashima, Midori Saito, Velery Petrykin, Shu Yin, Tsugio Sato, Masato Kakihana  
Journal of the Ceramic Society of Japan, **119**(6) 445–450 (2011)
- A-055 Synthesis of W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> Nanorod via Ammonium Tungsten Oxide and Its Interesting Optical Properties

Chongshen Guo, Shu Yin, Yunfang Huang, Qiang Dong, Tsugio Sato  
Langmuir, **27**(19) 12172–12178 (2011)

- A-056 Particle Size Control, Sinterability and Piezoelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> Prepared by a Novel Composite-Hydroxide-Mediated Approach  
Yahong Xie, Takeshi Kimura, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Yuichi Tokano, Atsushi Sasaki, Tsugio Sato  
Materials Sciences and Application, **2** 757–763 (2011)
- A-057 Persistent deNO<sub>x</sub> Ability of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : (Eu, Nd)/TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> Luminescent Photocatalyst  
Huihui Li, Shu Yin, Tsugio Sato  
Nanoscale Research Letters, **6** 5-1–5-4 (2011)
- A-058 Synthesis of One-Dimensional Hexagonal Sodium Tungsten Oxide and Its Near-Infrared Shielding Property  
Chongshen Guo, Shu Yin, Tsugio Sato  
Nanoscience and Nanotechnology Letters, **3** 413–416 (2011)
- A-059 Preparation and Characterization of Plate-like Cerium Phosphate / Nanosize Calcia Doped Ceria Composites by Precipitation Method  
Shu Yin, Midori Saito, Xiangwen Liu, Tsugio Sato  
Phosphorus Research Bulletin, **25** 68–71 (2011)
- A-060 Morphology control of TiO<sub>2</sub> through hydrothermal synthesis method using protonic tetratitanate  
Jinshu Wang, Hongyi Li, Hong Wang, Kelin Huang, Guosong Sun, Shu Yin, Tsugio Sato  
Research on Chemical Intermediates, **37** 165–175 (2011)
- A-061 Crystalline evolution of various CeO<sub>2</sub> morphology via a solvothermal method  
Cong Fu, Ruixing Li, Qing Tang, Chengqiang Li, Shu Yin, Tsugio Sato  
Research on Chemical Intermediates, **37** 319–327 (2011)
- D-014 酸化セリウム微粉末の合成とリサイクル  
佐藤次雄, 殷 シュウ  
Materials Integration, **24**(02) 54–61 (2011)
- D-015 複合アニオン型可視光応答性光触媒  
殷シュウ, 佐藤次雄  
Materials Integration, **24**(10) 23–31 (2011)
- D-016 紫外線遮蔽剤用単分散板状酸化セリウムマイクロ粒子の合成及びその形態に由来する付加機能性の実現  
殷シュウ, 佐藤次雄  
コスメトロジー研究報告, **(19)** 39–45 (2011)
- D-017 酸化セリウムの形態制御と化粧品への応用  
佐藤次雄, 殷シュウ, 矢部信良  
セラミックス, **46**(1) 39–44 (2011)

#### 機能材料微細制御研究分野

- A-062 Thermodynamics of Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N Solid Solution: Inclination for Phase Separation and Ordering.  
K.T.Jacob, G.Rajitha, L.Rannesh, Hiroyuki Fukuyama, Yoshio Waseda  
Acta Materialia, **60** 59–66 (2011)
- A-063 Influence of Phosphate Species on Green Rust I Transformation and Local Structure and Morphology of -FeOOH  
Gadadhar Sahoo, Sun Fukueda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki  
Corrosion Science, **53** 2446–2452 (2011)
- A-064 Influence of Silicon Species on the Transformation of Green Rust I(Cl<sup>-</sup>) in Aqueous Solution by Oxidation  
Gadadhar Sahoo, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shinichi Yamaguchi, Masao Korosaki, Shigeru Suzuki  
Corrosion Science, **53** 4001–4009 (2011)
- A-065 Novel standing Ni-Pt alloy nanocubes  
Jhon L. Cuya Huaman, Shunya Fukao, Kozo Shinoda, Balachandran Jeyadevan  
CrystEngComm, **13**(10) 3364–3369 (2011)
- A-066 Synthesis of Large Porous Particles of Iron Oxide and Their Arsenic Adsorption Characteristics in Aqueous Solution  
Takenori Tanno, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki  
High Temperature Materials and Processes, **30** 305–310 (2011)
- A-067 Influence of Homogenization of Microstructural Composition on Hydrogen Absorption into La(Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>13</sub> Magnetic Refrigerants  
Shun Fujieda, Asaya Fujita, Kazuaki Fukamichi, Shigeru Suzuki  
IEEE Transactions on Magnetism, **47** 2459–2462 (2011)
- A-068 Influence of Demagnetization Effect on the Kinetics of the Itinerant Electron Metamagnetic Transition in Magnetic Refrigerant La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>  
Hitomi Yako, Shun Fujieda, Asaya Fujita, Kazuaki Fukamichi  
IEEE Transactions on Magnetism, **47** 2482–2485 (2011)
- A-069 Influence of Supercooling on the Thermally Induced First Order Magnetic Transition in Magnetocaloric Compound La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub>  
Asaya Fujita, ShunFujieda, Kazuaki Fukamichi

- IEEE Transactions on Magnetism, **47** 3387–3390 (2011)
- A-070 Grain size effect on the phase transformation temperature of nanostructured  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$   
D. Prabhu, A. Narayanasamy, Kozo Shinoda, B. Jeyadevan, J.-M. Grenèche, K. Chattopadhyay  
Journal of Applied Physics, **109** 013532-1–013532-6 (2011)
- A-071 Changes in Electronic States and Magnetic Free Energy in  $\text{La}_{1-z}\text{Ce}_z(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$  Magnetic Refrigerants  
Asaya Fujita, Shun Fujieda, Kazuaki Fukamichi  
Journal of Physics D: Applied Physics, **44** 064013 1–7 (2011)
- A-072 Large Isotropic Volume Change due to Thermal-induced First-order Transition in  $\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$   
Shun Fujieda, Asaya Fujita, Kazuaki Fukamichi  
Journal of Physics: Conference Series, **266** 012008 1–4 (2011)
- A-073 Pressure Effect on the Curie Temperature of  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12-y}\text{Al}_y)_{13}$   
H. Yako, Shun Fujieda, Asaya Fujita, Kazuaki Fukamichi  
Journal of Physics: Conference Series, **266** 0120231 1–4 (2011)
- A-074 Microstructural Characterization of High-Manganese Austenitic Steels with Different Stacking Fault Energies.  
Shigeo Sato, Eui-pyo Kwon, Muneyuki Imafuku, Kazuaki Wagatsuma, Shigeru Suzuki  
Materials Characterization, **62** 781–788 (2011)
- A-075 Characterization of Transformed and Deformed Microstructures in Transformation Induced Plasticity Steels Using Electron Backscattering Diffraction  
Eui Pyo Kwon, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki  
Materials Science and Engineering A, **528** 5007–5017 (2011)
- A-076 Transformation of Green Rust( $\text{Cl}^-$ ) into Different Oxyhydroxides in Aqueous Solution Containing Molybdenum ions  
Futoshi Nagata, Katsuya Inoue, Shun Fujieda, Kozo Shinoda Shigeru Suzuki, S. Tsuru  
Materials and Corrosion, **62** 1100–1105 (2011)
- A-077 Structure of a Glassy  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$  Alloy Analysed by Anomalous X-ray Scattering Coupled with Reverse Monte Carlo Simulation (AXS-RMC)  
Kazumasa Sugiyama, T. Nyti, T. Kawamata, Y. Yokoyama, Yoshio Waseda  
Philosophical Magazine, **91** 2962–2970 (2011)
- A-078 Evolution of Texture and Dislocation Distributions in High-Ductile Austenitic Steel during Deformation.  
Shigeo Sato, Kazuaki Wagatsuma, Toshiki Yoshimura, Shigeru Suzuki, Yohei Takahashi, Nao Yamada  
Powder Diffraction, **129(26)** 129–133 (2011)
- A-079 Characteristic Microstructure of Polycrystalline Fe-Mn-C Alloys Deformed by Tensile Test  
Shigeru Suzuki, Tomoki Yoshimura, Eui Pyo Kwon, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeo Sato  
Procedia Engineering, **10** 88–93 (2011)
- A-080 Martensitic Transformation and Texture in Novel bcc Fe-Mn-Al-Ni-Cr Alloys  
Eui Pyo Kwon, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki  
Procedia Engineering, **10** 2214–2219 (2011)
- B-002 陽電子プローブマイクロアナライザーによる塑性変形した純鉄の空孔型欠陥マップ  
藤波真紀, 河島祐二, 柳響介, 神野智史, 打越雅仁, 一色実, 鈴木茂  
鉄と鋼, **97(5)** 266–272 (2011)
- D-018 液体中で生成する金属や酸化物の微粒子  
鈴木茂, 篠田弘造, 藤枝俊  
マテリアルズインテグレーション, **24(4,5)** 56–60 (2011)
- F-003 機能材料としてのホイスラー合金  
深道和明, 藤田麻哉, 藤枝俊  
“第8章 ホイスラー合金の磁気冷凍特性”, 195–232, 内田老鶴園 (2011)
- F-004 試料分析講座 鉄鋼分析  
鈴木茂  
pp.122–144, 丸善出版株式会社 (2011)
- G-001 Study on Effect of Phosphate Species on Green Rust Transformation in Steel in Marine Environment  
Gadadhar Sahoo, Kozo Shinoda, Shun Fujieda, Shigeru Suzuki  
NACE - International Corrosion Conference Series, 9, America (2011)
- G-002 Evaluation of Nano-scale Precipitates in Cu-Ti Alloys by Small Angle X-ray Scattering  
Yohei Takahashi, Shigeo Sato, Satoshi Semboshi, Shigeru Suzuki  
8th International Symposium on Atomic Level Characterizations '11, 471–474, JSPS 141 Committee, Korea (2011)
- I-003 磁気冷凍用鉄基材料の組織と遍歴電子メタ磁性転移  
藤枝 俊, 藤田麻哉, 深道和明  
ミニシンポジウム「機能性を有した鉄関連材料に対する 分析・解析の現状と課題」, 仙台 (2011.2)
- I-004 磁場誘起 1 次相転移を利用した巨大磁気熱量特性と組織の影響  
藤枝俊, 藤田麻哉, 深道和明, 鈴木茂  
ミニシンポジウム「先端的な材料開発と材料解析、そして今後の研究展望」, 東京 (2011.8)
- I-005 Olivine 型  $\text{LiFePO}_4$  微粒子の液相合成およびその X 線吸収分光  
藤枝 俊, 鈴木茂, 篠田弘造, 早稲田嘉夫

## 第8回 SPring-8 産業利用報告会, 神戸 (2011.9)

## 無機材料創製プロセス研究分野

- A-081 Hydrothermal synthesis of brookite-type titanium dioxide with snowflake-like nanostructures using a water-soluble citratoperoxotitanate complex  
Makoto Kobayashi, Valery Petrykin, Koji Tomita, Masato Kakihana  
Journal of Crystal Growth, **337**(1) 30–37 (2011)
- A-082 Synthesis of high efficient  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$  green emitting phosphor by a liquid phase precursor method  
Y.Y. Luo, D.S. Jo, K. Senthil, S. Tezuka, M. Kakihana, K. Toda, T. Masaki, D.H. Yoon  
Journal of Solid State Chemistry, (2011)
- A-083 Hydrothermal synthesis of hierarchical  $\text{TiO}_2$  microspheres using a novel titanium complex coordinated by picolinic acid  
Quang Duc Truong, Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato Kakihana  
Journal of the Ceramic Society of Japan, **119**(6) 513–516 (2011)
- A-084 Preparation of  $\text{TiO}_2$  Thin Films Using Water-soluble Titanium Complexes and Their Photoinduced Properties  
Ken-ichi Katsumata, Yukiaki Ohno, Koji Tomita, Munetoshi Sakai, Akira Nakajima, Masato Kakihana, Akira Fujishima, Nobuhiro Matsushita, Kiyoshi Okada  
Photochemistry and Photobiology, **87**(5) 988–994 (2011)
- B-005 Development of new solution method using citric acid and ethylenediamine for borate compounds  
Yuma Martumoto, Koji Tomita, Yoshika Sekine, Masato Kakihana  
Journal of the Ceramic Society of Japan, **119**(6) 486–489 (2011)
- B-006 Synthesis of titanium-based ceramics by a new synthetic route of water-soluble titanium complexes  
Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Matsushima, Koji Tomita, Yasuyuki Miura, Masato Kakihana  
Journal of the Ceramic Society of Japan, **119**(6) 494–497 (2011)
- B-007 水熱反応及びソルボサーマル法による  $\text{NaTaO}_3$  光触媒の合成と水分解活性  
Yuma Matsumoto, Koji Tomita, Yoshika Sekine, Masato Kakihana  
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **58**(10) 578–583 (2011)
- B-008 塩化チタン及び硫酸チタンを出発物質とした新規水溶性チタン錯体作製ルートを用いたチタン系複合酸化物の低温合成  
Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Matsushima, Koji Tomita, Yasuyuki Miura, Masato Kakihana  
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **58**(10) 584–590 (2011)
- D-019 水を反応場として用いた機能性無機材料の合成 ~環境調和型プロセスの設計と新規水溶性金属錯体の開発~  
小林 亮, 垣花 真人  
分離技術, **41**(6) 368–372 (2011)
- G-003 Hexagonal prism-like, sheet-like and rod-like  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$  phosphor: hydrothermal synthesis, characterization and photoluminescence study  
Sudeshna Ray, Hideki Kato, Masato Kakihana  
Technical digest of the 11th International Meeting on Information Display, 389–390, Korea (2011)
- G-004 Synthesis of the high luminescence yellow  $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$  phosphor using a novel water soluble silicon compound  
Satoko Tezuka, Hideki Kato, Yuji Takatuka, Masato Kakihana  
Technical digest of the 11th International Meeting on Information Display, 622–623, Korea (2011)
- G-005 Control of  $\text{NaAlSiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$  photoluminescence properties by charge-compensated element substitution  
Jihae Kim, Hideki Kato, Masato Kakihana  
Technical digest of the 11th International Meeting on Information Display, 859–860, Korea (2011)
- G-006 Synthesis of an oxynitride-based green phosphor  $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$  via an aqueous solution process using a novel water-soluble Si compound  
Chihiro Yasushita, Hideki Kato, Masato Kakihana  
Technical digest of the 11th International Meeting on Information Display, 861–862, Korea (2011)
- G-007 Synthesis of new (calcium, strontium, europium) thiosilicate phosphors and their luminescent properties  
Masayoshi Nakamura, Yuji Takatsuka, Hideki Kato, Masato Kakihana  
Technical digest of the 11th International Meeting on Information Display, 863–864, Korea (2011)
- I-006 黄色蛍光体  $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu})_2\text{SiO}_4$  の高輝度化における  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  の添加効果  
手束聡子, 加藤英樹, 高塚裕二, 垣花真人  
希土類 (Rare Earths), (**58**) 74–75, 東京都, 日本 (2011.5.12-13)

## 強相関固体物性研究分野

- A-085 Correlation between the mobility of domain wall and polarization flop direction in a slanted magnetic field in the helimagnetic ferroelectrics  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MnO}_3$   
N. Abe, K. Taniguchi, H. Sagayama, H. Umetsu, T. Arima  
Physical Review B, **83**(6) 060403R(1)–(4) (2011)

## ナノスケール磁気デバイス研究分野

- A-086 Amorphous submicron particle chains with high permeability  
Y. Shimada, Y. Endo, M. Yamaguchi, S. Okamoto, O. Kitakami  
IEEE Transactions on Magnetics, **47** 2831 (2011)
- A-087 Time Resolved Magnetization Dynamics and Damping Constant of Sputtered Co/Ni Multilayers  
T. Kato, Y. Matsumoto, S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, N. Nishizawa, S. Tsunashima, S. Iwata  
IEEE Transactions on Magnetics, **47** 3036 (2011)
- A-088 Study of Permeability for Composites Including Fe, NiZn Ferrite and Fe-B-P Particles  
C. Yao, Y. Shimada, G. W. Qin, W. L. Pei, S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Endo, M. Yamaguchi  
IEEE Transactions on Magnetics, **47** 3160 (2011)
- A-089 Uniform Magnetic Dot Fabrication by Nanoindentation Lithography  
N. Kikuchi, T. Hashimoto, S. Okamoto, Z. Shen, O. Kitakami  
Japanese Journal of Applied Physics, **50** 046505 (2011)
- A-090 Dot arrays of L10-type FePt ordered alloy perpendicular films fabricated using low-temperature sputter film deposition  
T. Shimatsu, Y. Inaba, H. Kataoka, J. Sayama, H. Aoi, S. Okamoto, O. Kitakami  
Journal of Applied Physics, **109** 07B726 (2011)
- A-091 Microwave assisted magnetization switching in Co/Pt multilayer  
S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, T. Shimatsu, H. Aoi  
Journal of Applied Physics, **109** 07B748 (2011)
- A-092 Co/Pt multilayer dot switching experiments with sub-nanosecond pulse field  
N. Kikuchi, Y. Suyama, S. Okamoto, O. Kitakami  
Journal of Applied Physics, **109** 07B904 (2011)
- A-093 Temperature dependence of the magnetic properties of L11-type Co-Ni-Pt ordered alloy films for thermally assisted recording media  
J. Sayama, T. Shimatsu, H. Nemoto, S. Okamoto, O. Kitakami, H. Aoi  
Journal of Applied Physics, **110** 013918 (2011)
- A-094 Effect of Annealing on Magnetic Properties of Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> Permalloy Nanoparticles Prepared by Polyol Method  
G. W. Qin, W. L. Pei, Y. P. Ren, Y. Shimada, Y. Endo, M. Yamaguchi, S. Okamoto, O. Kitakami  
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **11**(12) 10796–10799 (2011)
- A-095 Magnetization Reversal of Single Co/Pd Multilayer Nanodot by Nanoseconds Pulse Field  
Y. Suyama, Y. Murayama, N. Kikuchi, S. Okamoto, O. Kitakami  
Journal of Physics: Conference Series, **266** 012083 (2011)
- F-005 新・走査電子顕微鏡  
北上修 分筆 (電子顕微鏡学会編)  
共立出版 (2011)
- H-001 Co/Ni 多層膜の垂直磁気異方性と時間分解磁化ダイナミクス  
加藤剛志, 松本宣大, 岩田聡, 岡本聡, 菊池伸明, 北上修, 網島滋  
電気学会マグネティクス研究会資料, **MAG11(114)** 1–6 (2011)

## (プロセスシステム工学研究部門)

## 基盤素材プロセッシング研究分野

- A-096 Novel Recycling Process of Mn by Sulfurization of Molten Slag from a By-Product of Steelmaking Process.  
Sun-joong Kim, Hiroyuki Shibata, Nobuhiro Maruoka, Shin-ya Kitamura, Katsunori Yamaguchi  
High Temperature Materials and Processes, **30**(4) 425–434 (2011)
- A-097 Evaluation of bubble eye area to improve gas/liquid reaction rates at bath surfaces  
Nobuhiro Maruoka, Felicia Lazuardi, Toshiaki Maeyama, Kim Sun-joong, Alberto N. Conejo, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura  
ISIJ International, **51**(2) 236–241 (2011)
- A-098 Behavior of Vanadium and Niobium during Hot Metal Dephosphorization by CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO Slag  
Farshid Pahlevani, Hiroyuki Shibata, Nobuhiro Maruoka, Shin-ya Kitamura, Ryo Inoue  
ISIJ International, **51**(10) 1624–1630 (2011)
- A-099 Preface to the Special Issue on “Fundamentals and Applications of Non-metallic Inclusions in Solid Steel”  
Shin-ya Kitamura  
ISIJ International, **51**(12) 1943–1943 (2011)
- A-100 Mechanism of Composition Change in Oxide Inclusions of Fe-Cr alloys de-oxidized with Mn and Si by Heat Treatment at 1473 K  
Hiroyuki Shibata, Koichiro Kimura, Tomoko Tanaka, Shin-ya Kitamura  
ISIJ International, **51**(12) 1944–1950 (2011)
- D-020 製鋼プロセスの新展開  
北村信也, 柴田浩幸, 丸岡伸洋  
マテリアルインテグレーション, **24**(4,5) 77–81 (2011)



- F-006 融かして測る 高温物性の手作り実験室  
編著 白石裕, 阿座上竹四  
(2011)
- G-008 Competitive Dissolution of MgO from Flux and Refractory  
Nobuhiro Maruoka, Akira Ishikawa, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura  
Proceedings of the 12th Unified International Technical Conference on Refractories, **CD-ROM**, Japan (2011)
- G-009 Recovery of Manganese from Steelmaking Slag  
Sun-Joong Kim, Shin-ya Kitamura, Tetsuro Hotta, Hiroyuki Shibata, Katsunori Yamaguchi  
Proceedings of Fray International Symposium, **CD-ROM**, Mexico (2011)
- G-010 Strategy to Recover Valuable Elements from Steel Scrap and Steelmaking Slag  
Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Nobuhiro Maruoka, Katsunori Yamaguchi  
Proceedings of Fray International Symposium, **CD-ROM**, Mexico (2011)
- G-011 Improvement of reaction rate in steelmaking process  
Shin-ya Kitamura  
Proceedings of International Conference on Advanced Materials and Materials Processing, India (2011)
- G-012 Behavior of Sulfur Transfer between Hot Metal and Multi-phase Slag in Hot Metal Pretreatment  
Nobuhiro Maruoka, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura, Kouichi Takahashi  
Proceedings of International Conference on Advanced Materials and Materials Processing, **CD-ROM**, India (2011)
- G-013 Improvement of Dephosphorization Reaction by Using Multiphase Slag  
S. Kitamura, F. Pahlevani, N. Maruoka, H. Shibata  
Proceedings of High Temperature Processing Symposium 2011, 11–13, Swinburne Univ, Australia (2011)
- G-014 Influence of Density Difference on Metal Emulsion Formation by Bottom Bubbling Condition  
D. Song, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura N. Sasaki, Y. Ogawa, M. Matsuo  
Proceedings of High Temperature Processing Symposium 2011, 69–71, Swinburne Univ., Australia (2011)
- G-015 Novel process for recycling valuable elements from steelmaking slag  
S.Kitamura, H.Shibata, S.J.Kim, T.Teradoko, N.Maruoka, K.Yamaguchi  
Proceedings of 2nd International Slag Valorization Symposium, 329–340, Catholic Univ. Leuven, Belgium (2011)
- G-016 Improvement of Kinetic Model for Hot Metal Dephosphorization  
Shin-ya Kitamura, Farshid Pahlevani, Hiroyuki Shibata, Masaki Miyata, Teppei Tamura, Yoshihiko Higuchi  
Proceedings of the 4th International Conference on Modeling and Simulation on Metallurgical Process in Steel-making, **CD-ROM**, Germany (2011)
- G-017 Application of confocal scanning laser microscopy to process metallurgy.  
H. Shibata, S. Kitamura, T. Emi  
Proceedings of the Roderick Guthrie Honorary Symposium on Process Metallurgy, 223–225, Canada (2011)
- G-018 Change in chemical composition and morphology of deoxidation products in iron based alloy by heat treatment at 1473K  
H. Shibata, A. Harada, S. Kitamura  
Proceedings of the Richard J. Fruehan Symposium, Physical Chemistry of Sustainable Metals, 399–402, USA (2011)
- G-019 Influence of Metal Phase Density on Emulsion Formulation in Bottom Bubbling Condition.  
D.Y. Song, N. Maruoka, H. Shibata, S. Kitamura, N.Sasaki, Y.Ogawa, M.Matsuo  
Proceedings of the Roderick Guthrie Honorary Symposium on Process Metallurgy, 433–440, Canada (2011)
- G-020 Development of the Japanese Steel Refining Technology in these 15 Years.  
Shin-ya Kitamura  
Proceedings of the 6th European Oxygen Steelmaking Conference, **USB**, Sweden (2011)
- G-021 Evaluation of the Flux Dissolution Rate in Steelmaking Slag.  
Nobuhiro Maruoka, Akira Ishikawa, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura  
Proceedings of the 6th European Oxygen Steelmaking Conference, **USB**, Sweden (2011)
- H-002 鉄鋼精錬プロセス工学概論 8  
北村信也  
ふえらむ, **16**(1) 18–22 (2011)
- H-003 鉄鋼精錬プロセス工学概論 9  
北村信也  
ふえらむ, **16**(2) 83–89 (2011)
- H-004 鉄鋼精錬プロセス工学概論 10  
北村信也  
ふえらむ, **16**(4) (2011)

#### 機能性粉体プロセス研究分野

- A-101 10% Efficiency Dye-sensitized Solar Cells Using P25 TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Electrode  
Yasuhiro Yamamoto, Masahide Kawaraya, Hiroshi Segawa, Satoshi Uchida, Junya Kano, Fumio Saito, Kazuki Tsujimoto, Tsubasa Saito, Seigo Ito  
Chemistry Letters, **40**(11) 1220–1222 (2011)

- A-102 Simultaneous Three-dimensional Analysis of Gas-Solid Flow in Blast Furnace by Combining Discrete Element Method and Computational Fluid Dynamics  
Shungo NATSUI, Hiroshi NOGAMI, Shigeru UEDA, Junya KANO, Ryo INOUE, Tatsuro ARIYAMA  
ISIJ International, **51(1)** 41–50 (2011)
- A-103 Dynamic Analysis of Gas and Solid Flows in Blast Furnace with Shaft Gas Injection by Hybrid Model of DEM-CFD  
Shungo NATSUI, Shigeru UEDA, Hiroshi NOGAMI, Junya KANO, Ryo INOUE, Tatsuro ARIYAMA  
ISIJ International, **51(1)** 51–58 (2011)
- A-104 Penetration Effect of Injected Gas at Shaft Gas Injection in Blast Furnace Analyzed by Hybrid Model of DEM-CFD  
Shungo Natsui, Shigeru Ueda, Hiroshi Nogami, Junya Kano, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama  
ISIJ International, **51(9)** 1410–1417 (2011)
- A-105 Mechanochemical synthesis of kaolin-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> and kaolin-NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> complexes for application as slow release fertilizer  
Solihin, Qiwu Zhang, William Tongamp, Fumio Saito  
Powder Technology, **212** 354–358 (2011)
- A-106 Analysis on Non-Uniform Gas Flow in Blast Furnace Based on DEM-CFD Combined Model  
Shungo Natsui, Shigeru Ueda, Hiroshi Nogami, Junya Kano, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama  
Steel Research International, **82(8)** 964–971 (2011)
- B-009 Influence of Titania Dispersivity on the Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells  
Yasuhiro Yamamoto, Yukihiro Aoyama, Sumiyo Shimizu, Junya Kano, Fumio Saito, Seigo Ito  
International Journal of Photoenergy, (2011)
- B-010 転動ミルにおける自生粉碎過程の DEM シミュレーション  
石原真吾, 曾田力央, 加納純也, 齋藤文良, 山根圭司  
粉体工学会誌, **48(12)** 11–15 (2011)
- D-021 微粒子素材の最新製造プロセス - 粉碎法を中心にして -  
齋藤 文良  
化学装置, **53(5)** 17–26 (2011)
- D-022 有価金属回収の予備処理プロセスとしてのメカノケミストリーの応用  
杉辺英孝, 加納純也, 齋藤文良  
金属, **81(11)** 12–18 (2011)
- D-023 粉碎と加熱の組み合わせによる木質バイオマスからの高純度水素製造  
張 其武, 加納純也, 齋藤文良  
金属, **81(11)** 19–25 (2011)
- D-024 粉体技術者のための粉体入門講座 24 機械的活性とその利用 1 ~ 材料合成 ~  
張 其武, 齋藤文良  
粉体技術, **3(10)** 78–79 (2011)
- D-025 粉体技術者のための粉体入門講座 25 機械的活性とその利用 2 ~ 粉碎と化学的処理による物質分離  
張 其武, 齋藤文良  
粉体技術, **3(11)** 64–65 (2011)
- D-026 粉体技術者のための粉体入門講座 26 機械的活性とその利用 3 ~ 廃棄物からの有価金属溶解分離 ~  
張 其武, 齋藤文良  
粉体技術, **3(12)** 72–73 (2011)
- F-007 化学工学の進歩 4 5 最新 装置内の移動現象の解析と可視化  
加納純也  
“2 . 装置編 第3章 粉碎装置内の流動”, 147–166 (2011)
- F-008 化学工学便覧 4 . 伝熱・蒸発 4・2 対流熱伝達  
加納純也  
230–236, 丸善 (2011)
- F-009 化学工学便覧 1 4 粉粒体制御と加工 14・1 粉碎 (1~3)  
齋藤文良  
726–730, 丸善 (2011)
- F-010 化学工学便覧 1 4 粉粒体制御と加工 14.1.8 ボールミルシミュレーション  
加納純也  
735–740, 丸善 (2011)
- G-022 Mechanochemical Dechlorination of PVC and Formation of Hydroxyapatite from the Residue  
Qiwu Zhang, Junya Kano, Fumio Saito, Michel Baron, Ange Nizhou  
Proc.4th French Research Organizations -Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials (Frontier 2011), 67, Japan (2011)
- G-023 Improvement of separability of CuO in flyash by coating with S  
Qiwu Zhang, Junya kano, Fumio Saito, Akira Sato, Michel Baron  
Proc.4th French Research Organizations -Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials (Frontier 2011), 73, Japan (2011)

- G-024 Development of blast furnace simulator based on combined approach of discrete element method and computational fluid dynamics  
Hiroshi Nogami, Shungo Natsui, Shigeru Ueda, Junya Kano, Tatsuro Ariyama  
Proc. 2011 guthrie symposium, Canada (2011)
- G-025 Beads Motion In Stirred Grinding Simulated by DEM  
Rikio Soda, Junya Kano, Fumio Saito  
Proc. the 9th international meeting of pacific rim ceramic societies, Australia (2011)
- G-026 Grinding and its applications toward environmental science  
Qiwu Zhang, Fumio Saito  
Proc. The 6th International Conference on Waste Management and Technology, China (2011)
- I-007 粉体の攪拌・混合・粉砕による機能性微粒子創成と工学的利用  
張 其武, 加納純也, 齋藤文良  
Mixing Technology Now, (16) 59–60, 化学工学会 粒子・流体プロセス部会 ミキシング技術分科会 (2011.9.30)
- I-008 A simple research life in Tohoku University  
張 其武  
青葉工業会ニュース, 47 13 (2011.4)

#### 高機能ナノ材料創成研究分野

- A-107 The effect of adding silica to zirconia to counteract zirconia's tendency to degrade at low temperatures  
T. Nakamura, H. Usami, H. Ohnishi, M. Takeuchi, H. Nishida, T. Sekino, H. Yatani  
Dental Materials Journal, **30(3)** 330–335 (2011)
- A-108 Synthesis and characterization of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  nanoparticles and nanotubes and their photovoltaic properties as dye-sensitized solar cell photoelectrodes  
Jang-Yul Kim, Tohru Sekino, Shun-Ichiro Tanaka  
International Journal of Applied Ceramic Technology, **8(6)** 1353–1362 (2011)
- A-109 Thermoelectric properties of perovskite-type rare earth cobalt oxide solid solutions  $\text{Pr}_{1-x}\text{Dy}_x\text{CoO}_3$   
Hideki Hashimoto, Takafumi Kusunose, Tohru Sekino  
Journal of Ceramic Processing Research, **12(3)** 223–227 (2011)
- A-110 Influence of the size-controlled  $\text{TiO}_2$  nanotubes fabricated by low-temperature chemical synthesis on the dye-sensitized solar cell properties  
J.-Y. Kim, T. Sekino, S.-I. Tanaka  
Journal of Materials Science, **46(6)** 1749–1757 (2011)
- A-111 Morphology modification of  $\text{TiO}_2$  nanotubes by controlling the starting material crystallite size for chemical synthesis  
Jang-Yul Kim, Tohru Sekino, Dong Jin Park, Shun-Ichiro Tanaka  
Journal of Nanoparticle Research, **13(6)** 2319–2327 (2011)
- A-112 Anodic  $\text{TiO}_2$  nanotubes powder and its application in dye-sensitized solar cells  
Narges F. Fahim, Tohru Sekino  
Journal of Nanoparticle Research, **13(12)** 6409–6418 (2011)
- A-113 Photoluminescence of samarium-doped  $\text{TiO}_2$  nanotubes  
Dong Jin Park, Tohru Sekino, Satoshi Tsukuda, Asuka Hayashi, Takafumi Kusunose, Shun-Ichiro Tanaka  
Journal of Solid State Chemistry, **184(10)** 2695–2700 (2011)
- A-114 Fabrication and microstructure of electrically conductive AlN with high thermal conductivity  
T. Kusunose, T. Sekino, K. Niihara  
Key Engineering Materials, **484** 57–60 (2011)
- A-115 Direct formation of sol-gal hybrid nanowires using single particle nano-fabrication technique  
Satoshi Tsukuda, Shu Seki, Masaki Sugimoto, Akira Idesaki, Shun-Ichiro Tanaka  
Surf. Coat Technol., **206** 825–828 (2011)
- D-027 励起反応場の高次制御に基づく多様なナノ機能材料の創成  
田中俊一郎, 関 野徹, 佃 諭志  
マテリアルインテグレーション, **24(4-5)** 86–91 (2011)
- F-011 触媒調製ハンドブック  
関野 徹  
“第5編 光触媒 第6節  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ”, 440–441, エヌ・ティー・エス (2011)
- I-009 Structure and Function Tuning of  $\text{TiO}_2$  Nanotubes and their Application to Environmental and Energy Systems  
Tohru Sekino  
2011 KIST Nanoscience Seminar, Seoul, Korea (2011.10.26)
- I-010 Formation of Hybrid Nanowires by Single Particle Nano-fabrication Technique  
Satoshi Tsukuda, Atsushi Asano, Masaki Sugimoto, Akira Idesaki, Shu Seki, Shun-Ichiro Tanaka  
Baltic Boat Conference 2011 (2011.6.16–19)
- I-011 酸化チタンナノチューブの構造制御による多様な機能発現と深化  
関野 徹  
第11回東北大学多元物質科学研究所 研究発表会, 仙台市, 日本 (2011.12.18)

- I-012 Photoluminescence of Rare Earth-doped TiO<sub>2</sub> Nanotubes  
Dong Jin Park, Tohru Sekino, Satoshi Tsukuda, Shun-ichiro Tanaka  
第11回東北大学多元物質科学研究所 研究発表会, 仙台市, 日本 (2011.12.18)
- I-013 酸化チタンナノチューブの創製と色素増感型太陽電池への応用  
関野 徹  
通商講演会「有機系太陽電池の高効率化と有機トランジスタの今後」, 仙台市, 日本 (2011.2.21)

## 超臨界ナノ工学研究分野

- A-116 Fabrication of Pd-DNA and Pd-CNT hybrid nanostructures for hydrogen sensors  
Satoshi Ohara, Yoshiharu Hatakeyama, Mitsuo Umetsu, Zhenquan Tan, Tadafumi Adschiri  
Advanced Powder Technology, **22(5)** 559–565 (2011)
- A-117 A Novel Preparation of High-Refractive-Index and Highly Transparent Polymer Nanohybrid Composites  
BinCai, Okihiro Sugihara, Hendry I. Elim, Tadafumi Adschiri, Toshikuni Kaino  
Applied Physics Express, **4(9)** 092601-1–092601-3 (2011)
- A-118 Exploitation of Surface-Sensitive Electrons in Scanning Electron Microscopy Reveals the Formation Mechanism of New Cubic and Truncated Octahedral CeO<sub>2</sub> Nanoparticles  
Shunsuke Asahina, Seiichi Takami, Takeshi Otsuka, Tadafumi Adschiri, Osamu Terasaki  
ChemCatChem, **3(6)** 1038–1044 (2011)
- A-119 Carbon-doped K<sub>4</sub> nitrogen: A novel high energy density material  
Bin Wen, Seiichi Takami, Yoshiyuki Kawazoe, Tadafumi Adschiri  
Chemical Physics Letters, **506(4-6)** 175–178 (2011)
- A-120 Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified water-dispersible CeO<sub>2</sub> nanoparticles  
Minoru Taguchi, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri, Takayuki Nakane, Koichi Sato, Takashi Naka  
CrystEngComm, **13(8)** 2841–2848 (2011)
- A-121 Surfactant-assisted one-pot synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticle clusters with tunable cluster size and magnetic field sensitivity  
Takanari Togashi, Takashi Naka, Shunsuke Asahina, Koichi Sato, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri  
Dalton Transactions, **40(5)** 1073–1078 (2011)
- A-122 Material-binding peptide application ZnO crystal structure control by means of a ZnO-binding peptide  
Takanari Togashi, Nozomi Yokoo, Mitsuo Umetsu, Satoshi Ohara, Takashi Naka, Seiichi Takami, Hiroya Abe, Izumi Kumagai, Tadafumi Adschiri  
Journal of Bioscience and Bioengineering, **111(2)** 140–145 (2011)
- A-123 Synthesis of monodispersed nanocrystalline materials in supercritical ethanol: a generalized approach  
Sandip Kumar Pahari, Tadafumi Adschiri, Asit Baran Panda  
Journal of Materials Chemistry, **21(28)** 10377–10383 (2011)
- A-124 One-pot hydrothermal synthesis of an assembly of magnetite nanoneedles on a scaffold of cyclic-diphenylalanine nanorods  
Takanari Togashi, Mitsuo Umetsu, Takashi Naka, Satoshi Ohara, Yoshiharu Hatakeyama, Tadafumi Adschiri  
Journal of Nanoparticle Research, **13(9)** 3991–3999 (2011)
- A-125 Improvement in Carrier Mobility of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanowires Synthesized in Porous Alumina Templates  
Yasuhiro Shirai, Seiichi Takami, Soesan Lasmono, Hideo Iwai, Toyohiro Chikyow, Yutaka Wakayama  
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **49(24)** 1762–1768 (2011)
- A-126 Nano-twinned structure and photocatalytic properties under visible light for undoped nano-titania synthesised by hydrothermal reaction in water-ethanol mixture  
Chowdhury Anirban, Akira Kudo, Takeshi Fujita, Ming-Wei Chenb, Tadafumi Adschiri  
Journal of Supercritical Fluids, **58(1)** 136–144 (2011)
- A-127 A new HRSEM approach to observe fine structures of novel nanostructured materials  
Shunsuke Asahina, Shinobu Uno, Mitsuo Suga, Sam M. Stevens, Miia Klingstedt, Yasuyuki Okano, Masato Kudo, Ferdi Schueth, Michael W. Anderson, Tadafumi Adschiri, Osamu Terasaki  
Microporous and Mesoporous Materials, **146(1-3)** 11–17 (2011)
- A-128 Extra-Low-Temperature Oxygen Storage Capacity of CeO<sub>2</sub> Nanocrystals with Cubic Facets  
Jing Zhang, Hitoshi Kumagai, Kae Yamamura, Satoshi Ohara, Seiichi Takami, Akira Morikawa, Hirofumi Shinjoh, Kenji Kaneko, Tadafumi Adschiri, Akihiko Suda  
Nano Letters, **11(2)** 361–364 (2011)
- A-129 Pressure-dependent mechanical stability of simple cubic carbon  
Bin Wen, Seiichi Takami, Yoshiyuki Kawazoe, Tadafumi Adschiri  
Physica B: Condensed Matter, **406(13)** 2654–2657 (2011)
- A-130 Rayleigh scattering study and particle density determination of a high refractive index TiO<sub>2</sub> nanohybrid polymer  
Hendry I. Elim, Bin Cai, Okihiro Sugihara, Toshikuni Kaino, Tadafumi Adschiri  
Physical Chemistry Chemical Physics, **13(10)** 4470–4475 (2011)
- A-131 Surface ligand assisted valence change in ceria nanocrystals  
J. Zhang, T. Naka, S. Ohara, K. Kaneko, T. Trevethan, A. Shluger, T. Adschiri  
Physical Review B, **84(4)** 045411 (2011)

- A-132 Rapid synthesis of tin-doped indium oxide microcrystals in supercritical water using hydrazine as reducing agent  
Hong Li, Toshihiko Arita, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri  
Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **57(4)** 117–126 (2011)
- A-133 Oleic acid-enhanced dissolution of cellulose in high-temperature water  
Kimitaka Minami, Shiori Goto, Mehrnoosh Atashfaraz, Takanari Togashi, Toshihiko Arita, Daisuke Hojo, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri  
Research on Chemical Intermediates, **37(2-5)** 415–419 (2011)
- A-134 Relation between the Solution-State Behavior of Self-Assembled Monolayers on Nanoparticles and Dispersion of Nanoparticles in Organic Solvents  
Toshihiko Arita, Jungwoo Yoo, Tadafumi Adschiri  
The Journal of Physical Chemistry C, **115(10)** 3899–3909 (2011)
- A-135 Synthesis of iron nanoparticle: Challenge to determine the limit of hydrogen reduction in supercritical water  
Toshihiko Arita, Hidetsugu Hitaka, Kimitaka Minami, Takashi Naka, Tadafumi Adschiri  
The Journal of Supercritical Fluids, **57(2)** 183–189 (2011)
- A-136 Supercritical hydrothermal synthesis of metallic cobalt nanoparticles and its thermodynamic analysis  
Gimyeong Seong, Seiichi Takami, Toshihiko Arita, Kimitaka Minami, Daisuke Hojo, Alain R. Yavari, Tadafumi Adschiri  
The Journal of Supercritical Fluids, **60** 113–120 (2011)
- B-011 Synthesis and Characterization of Surface-modified FePt Nanocrystals by Supercritical Hydrothermal Method  
Toshihiko Arita, Hidetsugu Hitaka, Kimitaka Minami, Takashi Naka, Tadafumi Adschiri  
Chemistry Letters, **40(6)** 588–590 (2011)
- C-003 Green materials synthesis with supercritical water  
Tadafumi Adschiri, Youn-Woo Lee, Motonobu Goto, Seiichi Takami  
Green Chemistry, **13(6)** 1380–1390 (2011)
- D-028 超臨界水を活用した有機・無機ハイブリッド材料合成，バイオマス変換プロセスの開発  
阿尻 雅文, 高見 誠一, 有田 稔彦, 北條 大介, 南 公隆  
マテリアルインテグレーション, **24(4,5)** 92–100 (2011)

#### 光物質科学研究分野

- A-137 Fabrication of silver nanoparticles by highly intense laser irradiation of aqueous solution  
Takahiro Nakamura, Hideyuki Magara, Yuliati Herhani, Shunichi Sato  
Applied Physics A: Materials Science & Processing, **104(4)** 1021–1024 (2011)
- A-138 Generation of a Purely Single Transverse Mode Vortex Beam from a He-Ne Laser Cavity with a Spot-Defect Mirror  
Ken Kano, Yuichi Kozawa, Shunichi Sato  
International Journal of Optics, **2012** 359141-1–359141-6 (2011)
- A-139 Interferometry with Vortices  
P. Senthilkumaran, Jan Masajada, Shunichi Sato  
International Journal of Optics, **2012** 517591-1–517591-18 (2011)
- A-140 Generation of Optical Vortices by Linear Phase Ramps  
Sunil Vyas  
International Journal of Optics, **2012** 794259-1–794259-6 (2011)
- A-141 Self-healing of tightly focused scalar and vector Bessel–Gauss beams at the focal plane  
Sunil Vyas, Yuichi Kozawa, Shunichi Sato  
Journal of Optical Society of America A, **28(5)** 837–843 (2011)
- A-142 Diffractive properties of obstructed vector Laguerre–Gaussian beam under tight focusing condition  
Sunil Vyas, Masato Niwa, Yuichi Kozawa, Shunichi Sato  
Journal of Optical Society of America A, **28(7)** 1387–1394 (2011)
- A-143 Femtosecond laser synthesis of bimetallic Pt–Au nanoparticles  
Joseph Lik Hang Chau, Chun-Yen Chen, Min-Chieh Yang, Kwang-Lung Lin, Shunichi Sato, Takahiro Nakamura, Chih-Chao Yang, Chung-Wei Cheng  
Materials Letters, **65(2)** 804–807 (2011)
- A-144 Lateral resolution enhancement of laser scanning microscopy by a higher-order radially polarized mode beam  
Yuichi Kozawa, Terumasa Hibi, Aya Sato, Hibiki Horanai, Makoto Kurihara, Nobuyuki Hashimoto, Hiroyuki Yokoyama, Tomomi Nemoto, Shunichi Sato  
Optics Express, **19(17)** 15947–15954 (2011)
- A-145 Transverse mode control by manipulating gain distribution in a Yb:YAG ceramic thin disk  
Koki Shimohira, Yuichi Kozawa, Shunichi Sato  
Optics Letters, **36(21)** 4137–4139 (2011)
- A-146 Synthesis of Near-Monodispersed Au–Ag Nanoalloys by High Intensity Laser Irradiation of Metal Ions in Hexane  
Yuliati Herhani, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato  
The Journal of Physical Chemistry, **115** 21592–21598 (2011)
- D-029 高強度レーザー場を用いた光プロセス  
佐藤 俊一  
マテリアル インテグレーション, **24(4,5)** 101–105 (2011)

## D-030 高強度パルスレーザ場によるパラジウムナノ粒子の作製

佐藤俊一  
光アライアンス, **22(4)** 12–14 (2011)

## F-012 光エレクトロニクスとその応用

日本学術振興会 光エレクトロニクス第 130 委員会  
“ベクトルビーム、光トラッピング(光ピンセット)”, オーム社 (2011)

## ハイブリッドナノ粒子研究分野

A-147 Preparation of well-crystallized Pd<sub>20</sub>Te<sub>7</sub> alloy nanoparticulate catalysts with uniform structure and composition in liquid-phase  
Hideyuki Takahashi, Norikazu Konishi, Hironobu Ohno, Kazunari Takahashi, Yuichiro Koike, Kiyotaka Asakura, Atsushi Muramatsu  
Applied Catalysis A: General, **392** 80–85 (2011)

A-148 Size-Controlled Hydrothermal Synthesis of Bismuth Sodium and Bismuth Potassium Titanates Fine Particles and Application to Lead-Free Piezoelectric Ceramics  
Kiyoshi Kanie, Yoshiki Numamoto, Shintaro Tsukamoto, Takafumi Sasaki, Masafumi Nakaya, Junji Tani, Hirofumi Takahashi, Atsushi Muramatsu  
Materials Transactions, **52(7)** 1396–1401 (2011)

A-149 Hydrothermal Synthesis of Sodium and Potassium Niobates Fine Particles and Their Application to Lead-Free Piezoelectric Material  
Kiyoshi Kanie, Yoshiki Numamoto, Shintaro Tsukamoto, Hirofumi Takahashi, Hideto Mizutani, Atsuki Terabe, Masafumi Nakaya, Junji Tani, Atsushi Muramatsu  
Materials Transactions, **52(11)** 2119–2125 (2011)

B-012 Precursor Effect on Hydrothermal Synthesis of Sodium Potassium Niobate Fine Particles and Their Piezoelectric Properties  
Kiyoshi Kanie, Hideto Mizutani, Atsuki Terabe, Yoshiki Numamoto, Shintaro Tsukamoto, Hirofumi Takahashi, Masafumi Nakaya, Junji Tani, Atsushi Muramatsu  
Japanese Journal of Applied Physics, **50(9)** 09ND09-1-6 (2011)

## エネルギーシステム研究分野

A-150 Separation of Thorium and Uranium by Sulfide Method  
N. Sato, A. Kirishima  
Energy Procedia, **7** 444–448 (2011)

A-151 Phase Relations of the Oxides in the Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Systems  
Nobuaki Sato, Genki Shinohara, Akira Kirishima, Osamu Tochiyama  
High Temperature Materials and Processes, **29** 461–468 (2011)

A-152 Sulfurization behavior of thorium dioxide with carbon disulfide  
N. Sato, A. Kirishima  
Journal of Nuclear Materials, **414** 324–327 (2011)

A-153 Electronic absorption spectra of palladium(II) in concentrated nitric acid solutions  
Toshiyuki Fujii, Souichirou Egusa, Akihiro Uehara, Akira Kirishima, Isao Yamagishi, Yasuji Morita, Hajimu Yamana  
Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **290** 475–478 (2011)

A-154 Absorption Spectra and Cyclic Voltammograms of Uranium Species in Molten Lithium Molybdate-Sodium Molybdate Eutectic at 550 °C  
T. Nagai, A. Uehara, M. Fukuchima, M. Myochin, T. Fujii, N. Sato, H. Yamana  
Proc. Radiochim. Acta, **1** 151–155 (2011)

A-155 EXAFS Analysis of Uranium(IV) and Thorium(IV) Complexes in Concentrated CaCl<sub>2</sub> Solutions  
A. Uehara, T. Fujii, H. Matsuura, N. Sato, T. Nagai, K. Minato, H. Yamana, Y. Okamoto  
Proc. Radiochim. Acta, **1** 161–165 (2011)

A-156 Feasibility Study of Pyrochemical Reprocessing Using Molten Lithium-calcium Fluoride Mixtures in Salt Treatment Process for Molten Salt Reactor  
M. Numakura, N. Sato, C. Bessada, Y. Okamoto, H. Akatsuka, A. Nezu, Y. Shimohara, K. Tajima, H. Kawano, T. Nakahagi, H. Matsuura  
Progress in Nuclear Energy, **53** 994–998 (2011)

B-013 Fundamental Study of the Sulfide Reprocessing Process for Oxide Fuel (I) Study on the Pu, MA and FP Tracer-Doped U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>  
Akira Kirishima, Toshiaki Mitsugashira, Takashi Ohnishi, Nobuaki Sato  
Journal of Nuclear Science and Technology, **48(6)** 958–963 (2011)

D-031 放射能高汚染水からの吸着剤によるセシウムの選択的分離  
三村 均, 佐藤修彰, 桐島 陽  
原子力 eye, (2011)

D-032 福島第一原子力発電所の過酷事故の分析と対策・提言  
奈良林, 益田恭, 南義男, 林 喜茂, 川合将義, 藤井靖彦, 佐藤修彰, 金氏 顕  
原子力 eye, **57(6)** 10–13 (2011)

- D-033 「原子力高レベル汚染水の処理法におけるイオン交換の役割」第一回 原子力高レベル汚染水の処理法におけるイオン交換の役割  
三村 均, 佐藤修彰, 桐島 陽  
日本イオン交換学会誌, **22**(3) 96–108 (2011)
- D-034 放射能高汚染水からの無機吸着剤によるセシウムを選択的分離  
三村 均, 佐藤修彰, 桐島 陽  
放射化学ニュース, (24) (2011)
- D-035 ウランの溶液および固体化学実験プログラムの開発とグローバル人材育成の試み  
朴 光憲, 佐藤修彰, 桐島 陽, 大槻 勤  
放射化学ニュース, **23** 13–17 (2011)
- F-013 レアメタル便覧  
佐藤 修彰  
“核燃料物質の製造方法 (I-230-233), 5,6,7 族 (I-242-255)”, 丸善 (2011)
- G-027 Phase Change of rare earth and uranium oxides by mechanochemical treatment using carbon disulfide  
Nobuaki Sato, Akira Kirishima, Junya Kano, Fumio Saito  
Proceedings of EARTH2011, TAIWAN (2011)
- G-028 Separation of Rare-earths from Nuclear Fuel by Sulfide Dissolution Method  
Nao Tsutsui, Akira Kirishima, Nobuaki Sato  
Proceedings of EARTH2011, TAIWAN (2011)
- G-029 Characterization of Precipitates Formed in Simulated High-Level Liquid Wastes  
Ayako MURAO, Hitoshi MIMURA, Akira KIRISHIMA, Yoshikazu KONDO, Kazunori NOMURA, Tadahiro WASHIYA  
Proceedings of GLOBAL 2011, Japan (2011)

## (計測研究部門)

### 電子分子動力学研究分野

- A-157 Theoretical spectroscopy on  $K^{-2}$ ,  $K^{-1}L^{-1}$ , and  $L^{-2}$  double core hole states of  $SiX_4$  ( $X = H, F, Cl$ , and  $CH_3$ ) molecules  
O. Takahashi, M. Tashiro, M. Ehara, K. Yamasaki, K. Ueda  
Chemical Physics, **384** 28–35 (2011)
- A-158 Molecular double core-hole electron spectroscopy of large molecules for probing molecular size: A series of bridged trihalosilyl-trimethylsilyl molecules  
Osamu Takahashi, Katsuyoshi Yamasaki, Shin-ichi Nagaoka, Kiyoshi Ueda  
Chemical Physics Letters, **518** 44–48 (2011)
- A-159 Recoil effects in molecular photoemission  
Edwin Kuk, T. Darrah Thomas, Kiyoshi Ueda  
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **183** 53–58 (2011)
- A-160 Second-order autocorrelation of XUV FEL pulses via time resolved two-photon single ionization of He  
R. Moshhammer, Th. Pfeifer, A. Rudenko, Y. H. Jiang, L. Foucar, M. Kurka, K. U. Kühnel, C. D. Schröter, J. Ullrich, O. Herrwerth, M. F. Kling, X.-J. Liu, K. Motomura, H. Fukuzawa, A. Yamada, K. Ueda, K. L. Ishikawa, K. Nagaya, H. Iwayama, A. Sugishima, Y. Mizoguchi, S. Yase, M. Yao, N. Saito, A. Belkacem, M. Nagasono, A. Higashiya, M. Yabashi, T. Ishikawa, H. Ohashi, H. Kimura, T. Togashi  
Optics Express, **19** 21698–21706 (2011)
- A-161 Structure sensitivity of double inner-shell holes in sulfur-containing molecules  
P. Linusson, O. Takahashi, K. Ueda, J.H.D. Eland, R. Feifel  
Physical Review A, **83** 022506 (2011)
- A-162 Angle-resolved photoelectron spectroscopy of sequential three-photon triple ionization of neon at 90.5 eV photon energy  
A. Rouzée, P. Johnsson, E. V. Gryzlova, H. Fukuzawa, A. Yamada, W. Siu, Y. Huismans, E. Louis, F. Bijkerk, D. M. P. Holland, A. N. Grum-Grzhimailo, N. M. Kabachnik, M. J. J. Vrakking, K. Ueda  
Physical Review A, **83** 031401 (2011)
- A-163 Interatomic Coulombic decay following Ne 1s Auger decay in NeAr  
T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, I. Higuchi, Ph. V. Demekhin, Y.-C. Chiang, S. D. Stoychev, A. I. Kuleff, T. Mazza, M. Schöffler, K. Nagaya, M. Yao, Y. Tamenori, N. Saito, K. Ueda  
Physical Review A, **83** 053415 (2011)
- A-164 Symmetry and vibrationally resolved absorption spectra near the N K edges of  $N_2O$ : Experiment and theory  
M. Ehara, T. Horikawa, R. Fukuda, H. Nakatsuji, T. Tanaka, H. Kato, M. Hoshino, H. Tanaka, R. Feifel, K. Ueda  
Physical Review A, **83** 062506 (2011)
- A-165 Double-resonant three-photon double ionization of Ar atoms induced by EUV free electron laser  
E. V. Gryzlova, Ri Ma, H. Fukuzawa, K. Motomura, A. Yamada, K. Ueda, A. N. Grum-Grzhimailo, N. M. Kabachnik, S. I. Strakhova, A. Rouzée, A. Hundermark, M. J. J. Vrakking, P. Johnsson, K. Nagaya, S. Yase, Y. Mizoguchi, M. Yao, M. Nagasono, K. Tono, T. Togashi, Y. Senba, H. Ohashi, M. Yabashi, T. Ishikawa  
Physical Review A, **84** 063405 (2011)

- A-166 Electron-Transfer-Mediated Decay and Interatomic Coulombic Decay from the Triply Ionized States in Argon Dimers  
K. Sakai, S. Stoychev, T. Ouchi, I. Higuchi, M. Schöffler, T. Mazza, H. Fukuzawa, K. Nagaya, M. Yao, Y. Tamenori, A. I. Kuleff, N. Saito, K. Ueda  
Physical Review Letters, **106** 33401 (2011)
- A-167 Extracting Electron-Ion Differential Scattering Cross Sections for Partially Aligned Molecules by Laser-Induced Rescattering Photoelectron Spectroscopy  
M. Okunishi, H. Niikura, R.R. Lucchese, T. Morishita, K. Ueda  
Physical Review Letters, **106** 63001 (2011)
- A-168 Experimental Observation of Rotational Doppler Broadening in a Molecular System  
T. D. Thomas, E. Kukk, K. Ueda, T. Ouchi, K. Sakai, T. X. Carroll, C. Nicolas, O. Travnikova, C. Miron  
Physical Review Letters, **106** 193009 (2011)
- A-169 Three-Electron Interatomic Coulombic Decay from the Inner-Valence Double-Vacancy States in NeAr  
T. Ouchi, K. Sakai, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, I. Higuchi, Y. Tamenori, K. Nagaya, H. Iwayama, M. Yao, D. Zhang, D. Ding, A. I. Kuleff, S. D. Stoychev, Ph. V. Demekhin, N. Saito, K. Ueda  
Physical Review Letters, **107** 053401 (2011)
- A-170 Double core-hole spectroscopy for chemical analysis with an intense X-ray femtosecond laser  
N. Berrah, L. Fang, B. Murphy, T. Osipov, K. Ueda, E. Kukk, R. Feifel, P. van der Meulen, P. Salén, H. T. Schmidt, R. D. Thomas, M. Larsson, R. Richter, K. C. Prince, J. D. Bozek, C. Bostedt, S. Wada, M. Piancastelli, M. Tashiro, M. Ehara  
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **108** 16912–16915 (2011)
- A-171 Auger decay of molecular double core-hole state  
M. Tashiro, K. Ueda, M. Ehara  
The Journal of Chemical Physics, **135** 154307 (2011)
- A-172 A Study To Control Chemical Reactions Using Si:2p Core Ionization: Site-Specific Fragmentation  
Shin-ichi Nagaoka, Hironobu Fukuzawa, Georg Prmper, Mai Takemoto, Osamu Takahashi, Katsuhiko Yamaguchi, Takuhiro Kakiuchi, Kiyohiko Tabayashi, Isao H. Suzuki, James R. Harries, Yusuke Tamenori, Kiyoshi Ueda  
The Journal of Physical Chemistry A, **115** 8822–8831 (2011)
- A-173 Theoretical Molecular Double-Core-Hole Spectroscopy of Nucleobases  
O. Takahashi, M. Tashiro, M. Ehara, K. Yamasaki, K. Ueda  
The Journal of Physical Chemistry A, **115** 12070–12082 (2011)

## 量子電子科学研究分野

- A-174 Carbon 1s electron momentum spectroscopy of CF<sub>4</sub>  
N. Watanabe, M. Takahashi  
Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, **44**(105201) 1–6 (2011)
- A-175 Theory of laser-assisted electron momentum spectroscopy: Beyond the Volkov Born approximation  
K. A. Kouzakov, Yu. V. Popov, M. Takahashi  
Journal of Physics: Conference Series, **288**(012009) 1–5 (2011)
- A-176 A highly sensitive electron momentum spectrometer incorporating a multiparticle imaging detector  
M. Yamazaki, H. Satoh, M. Ueda, D. B. Jones, Y. Asano, N. Watanabe, A. Czasch, O. Jagutzki, M. Takahashi  
Measurement Science & Technology, **22**(075602) 1–13 (2011)
- A-177 Electron-impact ionization of the water molecule at large momentum transfer above the double-ionization threshold  
D. B. Jones, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi  
Physical Review A, **83** 012704-1–8 (2011)
- A-178 Experimental and theoretical study on generalized oscillator strengths of the valence-shell electronic excitations in CF<sub>4</sub>  
N. Watanabe, D. Suzuki, M. Takahashi  
The Journal of Chemical Physics, **134**(064307) 1–12 (2011)
- A-179 O1s photoionization dynamics in oriented NO<sub>2</sub>  
M. Stener, P. Decleva, M. Yamazaki, J. Adachi, A. Yagishita  
The Journal of Chemical Physics, **134**(184305) 1–11 (2011)
- A-180 Vibronic effects on the 1t<sub>1</sub> → 3s Rydberg excitation in CF<sub>4</sub> induced by electron impact  
N. Watanabe, D. Suzuki, M. Takahashi  
The Journal of Chemical Physics, **134**(234309) 1–7 (2011)
- D-036 分子座標系での光電子角度分布測定による光イオン化ダイナミクスの研究  
山崎優一  
しょうとつ, **8**(5) 6–17 (2011)
- D-037 物質内電子運動の可視化法の開発と反応性・機能性の起源の解明  
山崎優一, 渡邊昇, 高橋正彦  
マテリアルインテグレーション, **24**(04,05) 123–127 (2011)
- H-005 電子線コンプトン散乱の時間分解反応顕微鏡のための多重同時計測回路の開発  
山崎優一, 高橋正彦



分子科学研究所装置開発室 Annual Report 2010, 7 (2011)

### 構造材料物性研究分野

- A-181 Determination of the local structure of a cage with an oxygen ion in  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$   
Terutoshi Sakakura, Kiyooki Tanaka, Yasuyuki Takenaka, Satoru Matsuishi, Hideo Hosono, Shunji Kishimoto  
*Acta Crystallographica, Section B*, **67** 193–204 (2011)
- A-182 Inelastic neutron scattering study of ferroelectric phase transition in lithium heptagermanate ( $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ )  
Mitsuo W. Takeda, Yukio Noda, Toshihisa Yamaguchi  
*Ferroelectrics*, **412** 45–51 (2011)
- A-183 Magnetic Phase Transitions and Magnetic-Field-Induced Polarization Flops in Multiferroic  $\text{YbMn}_2\text{O}_5$   
Mamoru Fukunaga, Yuma Sakamoto, Hiroyuki Kimura, Yukio Noda  
*Journal of the Physical Society of Japan*, **80**(1) 014705–5pp (2011)
- B-014 Appearance of a Large Magnetization at Elevated Temperatures in Nearly Antiferromagnetic  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$   
Yuhki Yui, Shimpei Ito, Jin Mizuguchi, Yoshihisa Ishikawa, Ryoji Kiyonagi, Yukio Noda  
*Japanese Journal of Applied Physics*, **50**(1) 013003–013011 (2011)
- B-015 Spin-Wave Spectrum in 'Single-Domain' Magnetic Ground State of Triangular Lattice Antiferromagnet  $\text{CuFeO}_2$   
Taro NAKAJIMA, Setsuo MITSUDA, Tendai HAKU, Kohei SHIBATA, Keisuke YOSHITOMI, Yukio NODA, Naofumi ASO, Yoshiya UWATOKO, Noriki TERADA  
*Journal of the Physical Society of Japan*, **80**(1) 014714–014717 (2011)
- B-016 Single-Crystal Neutron Structural Analyses of Potassium Dihydrogen Phosphate and Potassium Dideuterium Phosphate  
Tatsuki MIYOSHI, Hiroyuki MASHIYAMA, Takanao ASAHI, Hiroyuki KIMURA, Yukio NODA  
*Journal of the Physical Society of Japan*, **80**(4) 044709–044718 (2011)
- B-017 Magnetoelectric Feedback among Magnetic Order, Polarization, and Lattice in Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$   
Junghwan PARK, Sang-Hyun LEE, Seongsu LEE, Fabia GOZZO, Hiroyuki KIMURA, Yukio NODA, Young Jai CHOI, Valery KIRYUKHIN, Sang-Wook CHEONG, Youn Jung JO, Eun Sang CHOI, Luis BALICAS, Gun Sang JEON, Je-Geun PARK  
*Journal of the Physical Society of Japan*, **80**(11) 114714–114719 (2011)
- D-038 シンクロトロン X 線回折および中性子線回折による無機エレクトライド  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$  の歪構造の精密解析  
坂倉輝俊, 田中清明, 竹中康之, 渡辺真史, 野田幸男, 岸本俊二, 松石聡, 細野秀雄  
*ISOTOPES 誌*, **60**(3) 131–149 (2011)
- D-039 中性子・放射光・X線をを用いた構造物性研究と装置開発  
野田幸男, 木村宏之, 鬼柳亮嗣, 福永守  
*Materials Integration*, **24**(4,5) 128–133 (2011)
- G-030 Measurement of complicated temperature-dependent polarization of multiferroic  $\text{RMn}_2\text{O}_5$   
Mamoru Fukunaga, Yukio Noda  
*Journal of Physics: Conference Series*, **320** 012090, 日本 (2011)
- H-006 Neutron Diffraction Study of  $\text{KD}_3(\text{SeO}_3)_2$   
E. Magome, M. Enokida, M. Machida, R. Kiyonagi, Y. Ishikawa, Y. Noda  
Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, **18** Report Number: 1208 (2011)
- H-007 The structure of  $\alpha$ -Lactose Monohydrate  
M. Takahashi, T. Kawasaki, K. Ohshima, Y. Noda  
Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, **18** Report Number: 1256 (2011)
- H-008 Determination of the magnetic structure of  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  showing weak ferromagnetism in magnetic fields  
Masashi Hase, Haruhiko Kuroe, Tomoyuki Sekine, Ryoji Kiyonagi  
Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, **18** Report Number: 1272 (2011)
- H-009 Study of decomposition process of dense hydrogen storage material, hydride with aluminum complex  
Tomiya K., Sato T., Horigane K., Ikeda K., Kiyonagi R., Orimo S., Yamada K.  
Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, **18** Report Number: 1275 (2011)
- H-010 Uniaxial pressure induced 'single-domain' magnetic ground state in triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuFeO}_2$   
T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Yoshitomi, Y. Noda, N. Aso, Y. Uwatoko  
Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, **18** Report Number: 1307 (2011)
- H-011 A study of magnetic structure of low-field ferroelectric phase in  $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$   
T. Arima, H. Sagayama, S. Yano, J. Akimitsu, Y. Noda  
Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, **18** Report Number: 1317 (2011)
- H-012 Magnetic ordering of  $\text{Pr}_x\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$  ( $x < 1$ )  
K. Iwasa, T. Orihara, K. Saito, K. Tomiyasu, Y. Murakami, H. Sugawara, K. Kuwahara, H. Kimura, R. Kiyonagi, Y. Ishikawa, Y. Noda, Y. Aoki, H. Sato, M. Kohgi  
Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, **18** Report Number: 1343 (2011)
- H-013 Observation of the proton migration path in protonic conductor  $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$   
R. Kiyonagi, Y. Ishikawa, Y. Noda  
Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, **18** Report Number: 1372 (2011)
- H-014 Magnetic structure of the new iron arsenide  $\text{CaFe}_4\text{As}_3$

- Y. Nambu, H. Kimura, Y. Noda, T.J. Sato  
Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, **18** Report Number: 1387 (2011)
- H-015 Crystal Structure and Phase Transitions in Lead-halide perovskite Semiconductor  
Takahashi M., Takano K., Kawasaki T., Noda Y.  
Activity Report on Neutron Scattering Research: Experimental Reports, **18** Report Number: 1389 (2011)
- I-014 Current Status of Instruments, Diffractometers in Reactors, 2D-PSD and WAND(HANARO, JRR-3, HFIR)  
Yukio Noda  
1st AONSA Instrument Scientist Workshop, Tsukuba (2011.11.20)
- I-015 Current Status of Instruments, Diffractometers in Reactors, FINDER(JRR-3, JAEA)  
Hirouki Kimura  
1st AONSA Instrument Scientist Workshop, Tsukuba (2011.11.20)
- I-016 Single crystal experiments at JRR-3M  
Yukio Noda  
WAND USERS MEETING, SNS CLO (Bldg 8600) Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, USA (2011.3.11)
- I-017 単結晶回折装置「千手」の目指すもの  
野田幸男  
Workshop: CROSSROAD of Users and J-PARC 第1回「J-PARCにおける強相関系や機能材料研究の将来」, 茨城 (2011.10.17-18)
- I-018  $\text{RMn}_2\text{O}_5$  の強誘電 - 強誘電相転移における奇妙なポーリング効果  
野田幸男, 山崎健太, 福永 守, 木村宏之, 脇本秀一, 加倉井和久  
川村特定研究川村特定研究「フラストレーションが創る新しい物性」第7回トピカルミーティング「フラストレーションとスピン・電荷・軌道・格子自由度」, 彦根 (2011.7.1-2)
- I-019 磁気カイラリティのメモリー効果による自発電気分極の反転  
木村宏之  
東北大学多元物質科学研究所 研究発表会, 仙台 (2011.12.8)
- I-020 マルチフェロイック物質  $\text{EuMn}_2\text{O}_5$  の高圧下における磁気構造解析  
藤山聖, 林 勤, 福永守, 木村宏之, 野田幸男, 平賀晴弘, 野島勉, C.H.Lee  
東北大学多元物質科学研究所 研究発表会, 仙台 (2011.12.8)
- I-021 Structural study of ferroelectric charge ordered state in  $\alpha'$ - $\text{ET}_2\text{IBr}_2$   
A.Yamashita, C.Hyon, M.Watanabe, K. Kobayashi, R. Kumai, K.Yamamoto, K.Yakushi, Y.Noda  
物構研シンポジウム'11「量子ビーム科学の展望 -ERLサイエンスと強相関電子構造物性-」, つくば (2011.12.6-7)

#### 分光化学研究分野

- A-184 Multifrequency TREPR Investigation of Excited-State ZnTPP/Nitroxide Radical Complexes  
V. F. Tarasov, Saiful S. M. Islam, Y. Ohba, M. D. E. Forbes, S. Yamauchi  
Applied Magnetic Resonance, **41** 175–193 (2011)
- A-185 The Synthesis and Properties of Free-Base [14]Triphyrin(2.1.1) Compounds and the Formation of Subporphyrinoid Metal Complexes  
Z. Xue, J. Mack, H. Lu, L. Zhang, X. You, D. Kuzuhara, M. Stillman, H. Yamada, S. Yamauchi, N. Kobayashi, Z. Shen  
Chemistry-A European Journal, **17(16)** 4396–4407 (2011)
- A-186 Proton-Coupled Electron-Transfer Processes in Photosystem II Probed by Highly Resolved g-Anisotropy of Redox-Active Tyrosine Yz  
H. Matsuoka, J-R. Shen, A. Kawamori, K. Nishiyama, Y. Ohba, S. Yamauchi  
Journal of the American Chemical Society, **133** 4655–4660 (2011)

#### ナノ界面化学研究分野

- A-187 Direct Observation of Double Layer Interactions between the Potential-controlled Gold Electrode Surfaces Using the Electrochemical Surface Forces Apparatus  
T. Kamijo, M. Kasuya, M. Mizukami, K. Kurihara  
Chemistry Letters, **40(7)** 674–675 (2011)
- A-188 Fluorescent Dye Probe for Monitoring Local Viscosity of Confined Liquids  
D. Fukushi, M.Kasuya, H. Sakuma, K. Kurihara  
Chemistry Letters, **40(7)** 776–778 (2011)
- A-189 Formation of double helix self-assembled monolayers of ethynylhelicene oligomer disulfides on gold surfaces  
K. Yamamoto, H. Sugiura, R. Amemiya, H. Aikawa, Z. An, M. Yamaguchi, M. Mizukami, K. Kurihara  
Tetrahedron, **67(33)** 5972–5978 (2011)
- A-190 Unraveling the properties of octamethylcyclotetrasiloxane under nanoscale confinement: Atomistic view of the liquidlike state from molecular dynamics simulation  
H. Matsubara, F. Pichierri, K. Kurihara  
The Journal of Chemical Physics, **134(4)** 044536 (2011)
- B-018 表面力装置による金属 高分子接着の評価2  
水上雅史, 杉原 理, 山辺秀敏, 安東勲雄, 黒川幸子, 栗原和枝  
色材, **84(3)** 87–91 (2011)

- D-040 ツインバス型表面力装置  
栗原和枝  
CSJ Current Review 04 界面の分子科学, **4(6(8))** 55–56 (2011)
- D-041 ナノレオロジー・ナノトライボロジー  
水上雅史, 栗原和枝  
CSJ Current Review 04 界面の分子科学, **4(場 K-13)** 144–150 (2011)
- I-022 低炭素研究ネットワーク東北大学拠点における機器共用活動  
日野正也, 田邊匡生, 栗原和枝  
第 11 回東北大学多元物質科学研究所 研究発表会 (2011.12.8)
- I-023 表面力測定による抗原-抗体間の特異的相互作用の直接評価  
高屋慎, 鈴木武博, 石島美弥, 津本浩平, 栗原和枝  
第 11 回東北大学多元物質科学研究所 研究発表会 (2011.12.8)
- I-024 共振ずり測定法によるイオン液体の構造化挙動への表面の影響の検討  
南野裕, 粕谷素洋, 水上雅史, 栗原和枝  
第 11 回東北大学多元物質科学研究所 研究発表会 (2011.12.8)

#### 表面物理プロセス研究分野

- B-019 光電子制御プラズマ照射による金属基板表面への影響  
大友 悠大, 小川 修一, 高桑 雄二  
Journal of the Vacuum Society of Japan, **54** 224–227 (2011)
- D-042 表面物理計測の進展と機能性薄膜創製への展開  
高桑雄二, 虻川匡司, 小川修一  
マテリアル インテグレーション, **24(04,05)** 147–154 (2011)
- G-031 Raman spectroscopy, hard X-ray photoemission spectroscopy, and infrared spectroscopy studies of networked nanographite grown by photoemission-assisted plasma-enhanced CVD  
S. Ogawa, Y. Ojio, M. Inukai, T. Kaga, M. Sato, E. Ikenaga, T. Muro, M. Nihei, Y. Takakuwa  
JSPS141 Committee Actively Report, 275–276, Korea (2011)
- G-032 Surface Morphology of Al, Si and Cu Substrates Flattened by a 2''-size Photoemission-Assisted Ion Beam Source  
Y. Ohtomo, S. Ogawa, Y. Takakuwa  
JSPS141 Committee Actively Report, 416–419, Korea (2011)

### (サステナブル理工学研究センター)

#### エネルギーデバイス化学研究分野

- A-191 Low-Temperature Direct Conversion of Cu-In Films to CuInSe<sub>2</sub> via Selenization Reaction in Supercritical Fluid  
Takaaki Tomai, Dinesh Rangappa, Itaru Honma  
ACS Applied Materials & Interfaces, **3(9)** 3268–3271 (2011)
- A-192 Generation of laser-induced plasma in supercritical water and vibrational spectroscopic study of accompanying stimulated Raman scattering  
Hiroharu Yui, Takaaki Tomai, Masayoshi Sawada, Kazuo Terashima  
Applied Physics Letters, **99(9)** 091504 (2011)
- A-193 MnO<sub>2</sub> assisted oxidative polymerization of aniline on graphene sheets: Superior nanocomposite electrodes for electrochemical supercapacitors  
Marappan Sathish, Satoshi Mitani, Takaaki Tomai, Itaru Honma  
Journal of Materials Chemistry, **21** 16216–16222 (2011)
- A-194 Elastic Modulus and Internal Friction of SOFC Electrolytes at High Temperatures under Controlled Atmospheres  
Takuto Kushi, Kazuhisa Sato, Atsushi Unemoto, Shinichi Hashimoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada  
Journal of Power Sources, **196** 7989–7993 (2011)
- A-195 High-Temperature Protonic Conduction in LaFeO<sub>3</sub> - SrFeO<sub>3</sub>-delta - SrZrO<sub>3</sub> Solid Solutions  
Atsushi Unemoto, Atsushi Kaimai, Kazuhisa Sato, Keiji Yashiro, Hiroshige Matsumoto, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada  
Journal of the Electrochemical Society, **158(2)** B180–B188 (2011)
- A-196 Control of Mixed Protonic and Electronic Conductivity by Mixing Rare-Earth Ortho-Borates  
Hayato Takahashi, Atsushi Unemoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada  
Solid State Ionics, **192** 275–278 (2011)
- A-197 Elastic Moduli of Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>-delta at High Temperatures under Controlled Atmospheres  
Koji Amezawa, Takuto Kushi, Kazuhisa Sato, Atsushi Unemoto, Shin-ichi Hashimoto, Tatsuya Kawada  
Solid State Ionics, **198** 32–38 (2011)
- A-198 Electrical conductivity and dynamics of quasi-solidified lithium-ion conducting ionic liquid at oxide particle surfaces  
Atsushi Unemoto, Yoshiki Iwai, Satoshi Mitani, Seung-Wook Baek, Seitaro Ito, Takaaki Tomai, Junichi Kawamura, Itaru Honma  
Solid State Ionics, **201** 11–20 (2011)
- D-043 カーボンナノファイバーからのグラフェンの作製とキャパシタへの応用

筈居高明, 三谷諭, 本間格

セラミックデータブック, **39(93)** 80–83 (2011)

D-044 グラフェンの調整技術とエネルギーデバイスへの応用

三谷諭, 筈居高明, 本間格

月刊ディスプレイ, **17(10)** 27–34 (2011)

G-033 Mechanical Properties of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  at High Temperatures under Controlled Atmospheres

Takuto Kushi, Kazuhisa Sato, Atsushi Unemoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada

Electrochemical Society Transactions, **35(1)** 1145–1149, Canada (2011)

G-034 Cooperative Investigation on Degradation of Cathode Materials in Segment-in-Series Cells by MHI

Harumi Yokokawa, Haruo Kishimoto, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Takao Watanabe, Tohru Yamamoto, Koichi Eguchi, Toshiaki Matsui, Kazunari Sasaki, Yusuke Shiratori, Tatsuya Kawada, Kazuhisa Sato, Toshiyuki Hashida, Atsushi Unemoto, Tatsuo Kabata, Kazuo Tomida

Electrochemical Society Transactions, **35(1)** 2191–2200, Canada (2011)

G-035 Material Stability and Cation Transport of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  in SOFC Cathodic Conditions

M. Oh, A. Unemoto, K. Amezawa, T. Kawada

Electrochemical Society Transactions, **35(1)** 2249–2253, Canada (2011)

G-036 Mechanical Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  under Various Temperatures and Oxygen Partial Pressures

Y. Kimura, T. Kushi, S. Hashimoto, S. Watanabe, K. Amezawa, T. Kawada, Y. Fukuda, A. Unemoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, T. Hashida

Electrochemical Society Transactions, **35(1)** 2429–2434, Canada (2011)

### 固体イオニクス・デバイス研究分野

A-195 High-Temperature Protonic Conduction in  $\text{LaFeO}_3$ - $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ - $\text{SrZrO}_3$  Solid Solutions

Atsushi Unemoto, Atsushi Kaimai, Kazuhisa Sato, Keiji Yashiro, Hiroshige Matsumoto, Junichiro Mizusaki, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada

Journal of the Electrochemical Society, **158(2)** B180–B188 (2011)

A-199 A comparative study of  $\text{NiO}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  nanocomposite powders synthesized by hydroxide and oxalate co-precipitation methods

Changsheng Ding, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, Toshiyuki Hashida

Ceramics International, 1–8 (2011)

A-200 In situ Observation of the Deformation and Mechanical Damage of SOFC Cell/Stack

K.Sato, T.Sakamoto, A.Kaimai, K.Yashiro, K.Amezawa, T.Hashida, J.Mizusaki, T.Kawada

ECS Transactions, **35(1)** 225–229 (2011)

A-201 Multiscale Simulation of Electro-Chemo-Mechanical Coupling Behavior of PEN Structure under SOFC Operation

K.Terada, T.Kawada, K.Sato, F.Iguchi, K.Yashiro, K.Amezawa, M.Kudo, H.Yugami, T.Hashida, J.Mizusaki, H.Watanabe, T.Sasagawa, H.Aoyagi

ECS Transactions, **35(1)** 923–933 (2011)

A-202 Effect of Redox Cycling on Mechanical Properties of Ni-YSZ Cermets for SOFC Anodes

S.Sukino, S.Watanabe, K.Sato, F.Iguchi, H.Yugami, T.Kawada, J.Mizusaki, T.Hashida

ECS Transactions, **35(1)** 1473–1482 (2011)

A-203 Oxygen Nonstoichiometry of Perovskite-type  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $Y=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$ ) SOFC Cathode Materials

M.Kuhn, Y.Fukuda, S.Hashimoto, K.Sato, K.Yshiro, J.Mizusaki

ECS Transactions, **35(1)** 1881–1890 (2011)

A-204 Electrical Conductivity and oxygen diffusivity of perovskite-type solid solution  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $Y=0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ )

Keiji Yashiro, Issei Nakano, Melanie Kuhn, Shiinichi Hashimoto, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki

ECS Transactions, **35(1)** 1899–1907 (2011)

A-205 Mechanical Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  under Various Temperatures and Oxygen Partial Pressures

Y.Kimura, T.Kushi, S.Hashimoto, S.Watanabe, K.Amezawa, T.Kawada, Y.Fukuda, A.Unemoto, K.Sato, K.Yashiro, J.Mizusaki, T.Hashida

ECS Transactions, **35(1)** 2429–2434 (2011)

A-206 Conductivity Evaluation of Rutile-Type  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  as Interconnect Material for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells

Hideo MICHIBATA, Koichi ITOH, Akifusa HAGIWARA, Tatsuya KAWADA, Junichiro MIZUSAKI

Electrochemistry, **79(4)** 246–248 (2011)

A-207 Ionic Conductivity in Uniaxial Micro Strain / Stress Fields of Ytria-Stabilized Zirconia

Kazuhisa Sato, Ken Suzuki, Ryo Narumi, Keiji Yashiro, Toshiyuki Hashida, Junichiro Mizusaki

Japanese Journal of Applied Physics, **50** 055803-1–055803-5 (2011)

A-208 Visualization of Damage Progress in Solid Oxide Fuel Cells

Ken-ichi Fukui, Shogo Akasaki, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, Koichi Moriyama, Satoshi Kurihara, Masayuki Numao

Journal of Environment and Engineering, **6(3)** 499–511 (2011)

A-209 Thermal and chemical lattice expansibility of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y=0.2, 0.4, 0.6$  and  $0.8$ )

- Shin-ichi Hashimoto, Yasuhiro Fukuda, Melanie Kuhn, Kazuhisa Sato, Keiji Yashiro, Junichiro Mizusaki  
Solid State Ionics, **186** 37–43 (2011)
- A-210 Electrical conductivity and chemical diffusion in Perovskite-type proton conductors in H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas mixtures  
Keiji Yashiro, Satoshi Akoshima, Takao Kudo, Masatsugu Oishi, Hiroshige Matsumoto, Kazuhisa Sato, Tatsuya Kawada, Junichiro Mizusaki  
Solid State Ionics, **192** 76–82 (2011)
- A-211 Oxygen nonstoichiometry, thermo-chemical stability and lattice expansion of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3-δ</sub>  
M.Kuhn, S.Hashimoto, K.Sato, K.Yashiro, J.Mizusaki  
Solid State Ionics, **195** 7–15 (2011)
- A-212 Analysis of structural phase transition of Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> by scanning thermal measurement under controlled oxygen partial pressure  
E.Niwa, T.Nakamura, J.Mizusaki, T.Hashimoto  
Thermochimica Acta, **523** 46–50 (2011)
- B-020 カーネル SOM による損傷評価のための隣接性を考慮した分類性能評価  
福井健一, 赤崎省悟, 佐藤一永, 水崎純一郎, 森山甲一, 栗原聡, 沼尾正行  
情報処理学会論文誌 数理モデル化と応用, **3(1)** 36–48 (2011)
- B-021 キーグラフと SOM を用いた稀な重要事象抽出による燃料電池の損傷評価  
北川哲平, 福井健一, 佐藤一永, 水崎純一郎, 沼尾正行  
情報処理学会論文誌 数理モデル化と応用, **4(2)** 55–66 (2011)
- B-022 事象間の共起関係を考慮したクラスタリングによる燃料電池の損傷パターン抽出  
稲場大樹, 福井健一, 佐藤一永, 水崎純一郎, 沼尾正行  
第 14 回 情報論的学習理論ワークショップ (IBIS2011), 信学技報, **111(275)** 113–122 (2011)
- B-023 Kernel SOM による燃料電池の視覚的損傷評価  
福井健一, 北川哲平, 佐藤一永, 水崎純一郎, 沼尾正行  
第 25 回人工知能学会全国大会論文集 on CD-ROM, (2011)
- B-024 実数値空間上の頻出パターン最大化によるパターン抽出法  
稲場大樹, 福井健一, 佐藤一永, 水崎純一郎, 沼尾正行  
第 25 回人工知能学会全国大会論文集 on CD-ROM, (2011)
- D-045 固体イオニクスが支える環境エネルギー工学  
八代圭司, 佐藤一永, 水崎純一郎  
MATERIALS INTEGRATION, **24(04,05)** 166–171 (2011)
- D-046 Solid Oxide Fuel Cells XII 報告  
川田達也, 鹿園直毅, 白鳥祐介, 堀田賢治, 堀田照久, 松井敏明, 門馬昭彦, 八代圭司, 山地克彦  
燃料電池 2011 夏号, **11(1)** 112–128 (2011)
- F-014 セラミックス機能化ハンドブック  
水崎純一郎  
“セラミックス電極”, 268–276, エヌ・ティー・エス (2011)
- G-037 Extraction of Essential Events with Application to Damage Evaluation on Fuel Cells  
Teppei Kitagawa, Ken-ichi Fukui, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, Masayuki Numao  
Smart Innovation, Systems and Technologies (Post Proc. of the 2nd International Workshop on Combining Intelligent Methods and Applications (CIMA-10)), **8** 89–108, France (2011)

#### 固体イオン物理研究分野

- A-213 Effect of photo-oxidation of ascorbic acid on the determination of hydrogen peroxide and 3-hydroxybutyric acid using the titanium(IV)-porphyrin reagent  
Kiyoko Takamura, Takatoshi Matsumoto  
Analytical Methods, **3(2)** 328–333 (2011)
- A-214 Nanoscale phase separation of CuI-Cu<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> superionic conducting glass studied by analytical transmission electron microscopy  
Takao Tsurui, Junichi Kawamura  
Journal of Non-Crystalline Solids, **357(1)** 132–135 (2011)
- A-215 Origin of activation energy in a superionic conductor  
O Kamishima, K Kawamura, T Hattori, J Kawamura  
Journal of Physics: Condensed Matter, **23(22)** 225404 (2011)
- A-216 Thermal and dielectric studies of polymer electrolyte based on P(ECH-EO)  
H. Nithya, S. Selvasekarapandian, D. Arun Kumar, A. Sakunthala, M. Hema, P. Christopherselvin, Junichi Kawamura, R. Baskaran, C. Sanjeeviraja  
Materials Chemistry and Physics, **126(1-2)** 404–408 (2011)
- F-015 全固体電池開発の最前線  
監修: 辰巳砂昌弘 (第 17 章 桑田直明)  
“第 17 章 全固体薄膜電池と界面構築”, シーエムシー出版 (2011)

## 環境適合素材プロセス研究分野

- A-102 Simultaneous Three-dimensional Gas-solid Flow Analysis in Blast Furnace by Combining Discrete Element Method and Computational Fluid Dynamics  
Shungo NATSUI, Hiroshi NOGAMI, Shigeru UEDA, Junya KANO, Ryo INOUE, Tatsuro ARIYAMA  
ISIJ International, **51(1)** 41–50 (2011)
- A-103 Dynamic Analysis of Gas and Solid Flows in Blast Furnace with Shaft Gas Injection by Hybrid Model of DEM-CFD  
Shungo Natsui, Shigeru Ueda, Hiroshi Nogami, Junya Kano, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama  
ISIJ International, **51(1)** 51–58 (2011)
- A-104 Penetration Effect of Injected Gas at Shaft Gas Injection in Blast Furnace Analyzed by Hybrid Model of DEM-CFD  
Shungo NATSUI, Shigeru UEDA, Junya KANO, Ryo INOUE, Tatsuro ARIYAMA  
ISIJ International, **51(9)** 1410–1417 (2011)
- A-217 CO<sub>2</sub>Absorption and desorption abilities of Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> compounds  
Shigeru UEDA, Ryo INOUE, Kohei SASAKI, Koji WAKUTA, Tatsuro ARIYAMA  
ISIJ International, **51(4)** 530–537 (2011)
- A-218 Influence of Oxide Particles and Residual Elements on Microstructure and Toughness in the Heat-Affected Zone of Low-Carbon Steel Deoxidized with Ti and Zr  
Hideaki SUITO, Andrey V. Karasev, Masahiko HAMADA, Ryo INOUE, Keiji NAKAJIMA  
ISIJ International, **51(7)** 1151–1162 (2011)
- A-219 Catalytic effect of Fe, CaO and molten oxide on the gasification reaction of reducing agent  
Shigeru Ueda, Kentaro Watanabe, Ryo Inoue, Tatsur Ariyama  
ISIJ International, **51(8)** 1262–1268 (2011)
- A-220 Effects of the seaweed bed constraction using the mixture of steelmaking slag and dredged soil on the growth of the seaweeds  
Akio HAYASHI, Hirokazu TOZAWA, Katsuya SHIMADA, Katunori TAKAHASHI, Ryoko KANEKO, Fumitaka TSUKIHASHI, Ryo INOUE, Tatsuro ARIYAMA  
ISIJ International, **51(11)** 1919–1928 (2011)
- A-221 Application of Laser Ablation ICP Mass Spectrometry for Analysis of Oxide Particles on Cross Section of Alloys and Steels  
Andrey V. KARASEV, Hideaki SUITO, Ryo INOUE  
ISIJ International, **51(12)** 2042–2049 (2011)
- A-222 Extraction of Nonmetallic Inclusion Particles Containing MgO from steel  
Ryo Inoue, Shigeru Ueda, Tatsuro Ariyama, Hideaki Suito  
ISIJ International, **51** 2050–2055 (2011)
- A-223 Analysis on Non-uniform Gas Flow in Blast Furnace Based on DEM-CFD Combined Model  
Shungo NATSUI, Shigeru UEDA, Hiroshi NOGAMI, Junya KANO, Ryo INOUE, Tatsuro ARIYAMA  
Steel Research International, **82(8)** 964–971 (2011)
- A-224 Lead Solubility in FeOx-CaO-SiO<sub>2</sub>-NaO<sub>0.5</sub> and FeOx-CaO-SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>1.5</sub> Slags under Iron Saturation at 1573 K  
Dai Matsura, Shigeru Ueda, Katsunori Yamaguchi  
High Temp. Mater. Process, **30(4)** 441–446 (2011)
- B-025 フェロコークスの反応挙動と高炉内評価  
山本哲也, 佐藤健, 藤本英和, 庵屋敷孝思, 深田喜代志, 佐藤道貴, 武田幹治, 有山達郎  
鉄と鋼, **97(10)** 501–509 (2011)
- D-047 2050 年に向けて期待される低炭素高炉の姿と課題  
有山達郎  
ふえらむ, **16(8)** 543–549 (2011)
- F-016 第 37 回鉄鋼工学セミナーテキスト 製鋼コース  
井上亮  
“第 1 章 熱力学”, 1–39, 日本鉄鋼協会 (2011)
- G-038 Development of Blast Furnace Operation Simulator by Combining DEM and CFD  
Shungo Natsui, Shigeru Ueda, Hiroshi Nogami, Junya Kano, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama  
The 7th Japan-Korea Workshop on Science and Technology of Ironmaking and Steelmaking, 31–39, Japan (2011)
- G-039 Estimation of Inclusion Particles in Steel  
Ryo INOUE  
Special Lectures on Steelmaking in Central South University, 1–14, School of Metallurgical Science and Engineering, P.R.China (2011)
- G-040 Formation Mechanism of Fine Complex Inclusion Particles in Steel  
Ryo INOUE, Takayuki NISHI, Tatsuro ARIYAMA  
European Congress exhibition on Advanced Materials and Processes, 1, Société Française de Métallurgie et de Matériaux, P.R.China (2011)
- G-041 Formation Mechanism of Fine Complex Inclusion Particles in Steel based on Three-dimensional Micro Observation  
Ryo INOUE

- International Top Scientists Wuhan Forum 2011, 54-1-54-10, Hubei Provincial Department of Education, P.R.China (2011)
- G-042 Formation Mechanism of Complex Inclusion Particles in Steel  
Ryo INOUE  
Control of Non-metallic Inclusion Composition and Production of Clean Steels, 1-31, KTH-Royal Institute of Technology, Sweden (2011)
- G-043 Low carbon operation of blast furnace by using high reactive burden  
Shigeru UEDA, Natsuki TOKUDA, Kohei SASAKI, Ryo INOUE, Tatsuro ARIYAMA  
International Workshop on Utilization of Biomass for Mitigation of CO<sub>2</sub> Emissions, 5-1-5-10, Japan (2011)
- G-044 Three-dimensional Estimation of Multi-component Inclusion particle in Steel  
Ryo INOUE, Kei KIYOKAWA, Koichiro TOMODA, Shigeru UEDA, Tatsuro ARIYAMA  
8th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry & Materials Characterisation in the Steel and Metals Industries, 118-125, Centre for Research in Metallurgy, Luxembourg (2011)
- G-045 Novel Process for Carbon Dioxide Capture using Solid Lithium Compounds  
Ryo INOUE, Shigeru UEDA, Kohei SASAKI, Koji WAKUTA, Yoshiyuki KAWAZOE, Tatsuro ARIYAMA  
1st International Conference on Energy Efficiency and CO<sub>2</sub> Reduction in the Steel Industry, (1) 1-10, Steel Institute VDEh, Germany (2011)
- G-046 Development of Advanced Mathematical Model for Three-dimensional Gas-Solid Flow in Blast Furnace by Combining DEM and CFD  
Shungo Natsui, Shigeru Ueda, Hiroshi Nogami, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama  
6th European Coke and Ironmaking Congress, (5) 1-10, Steel Institute VDEh, Germany (2011)
- G-047 Dynamic Behavior of Gas and Solid Flows in Blast Furnace with Shaft Gas Injection by Hybrid Model of DEM-CFD  
Shigeru Ueda, Shungo Natsui, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama  
6th European Coke and Ironmaking Congress, (17) 1-8, Steel Institute VDEh, Germany (2011)
- I-025 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> の二酸化炭素吸収速度向上におよぼす B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の影響  
徳田夏樹, 植田滋, 井上亮, 有山達郎  
2011 年度第 11 回多元物質科学研究所研究発表会, 83, 東北大学多元物質科学研究所, 仙台 (2011.12.1)
- I-026 溶鋼中介在物の微細化機構 その 4  
井上亮  
「介在物微細化機構と微細化条件」研究会資料, 1-35, 仙台 (2011.11.2)
- I-027 溶鋼中介在物の微細化機構 その 3  
井上亮  
「溶鋼中微小介在物の相平衡」研究会資料, 1-68, 仙台 (2011.3.11)
- I-028 海洋環境での製鋼スラグからの元素の溶出機構  
井上亮, 植田滋, 有山達郎, 三木貴博, 林明夫  
環境・エネルギー・社会工学部会鉄鋼スラグ新機能フォーラム・産発プロジェクト「海洋環境での製鋼スラグの利用技術開発」共催シンポジウム「製鋼スラグの新機能探索と海洋環境での利用技術開発」, 1-6, 日本鉄鋼協会, 大阪 (2011.9.22)
- I-029 介在物粒子の三次元的評価による介在物生成機構の検討  
井上亮, 植田滋, 有山達郎, 清川圭, 友田浩一郎  
鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会シンポジウム「介在物評価の基礎と応用」, 25-30, 日本鉄鋼協会, 大阪 (2011.9.22)
- I-030 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> の CO<sub>2</sub> 吸収脱離の CO<sub>2</sub> 分圧依存性と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による吸収促進  
徳田夏樹, 植田滋, 井上亮, 佐々木光平, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(1) 127, 東京 (2011.3.25)
- I-031 Fe-C-Cu 系融体の二相分離における Pt, Au, Rh の分配挙動  
井上亮, 植田滋, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(1) 128, 日本鉄鋼協会, 東京 (2011.3.25)
- I-032 Fe または CaO の添加による炭材ガス化反応促進機構  
植田滋, 渡辺健太郎, 佐々木光平, 井上亮, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(1) 184, 日本鉄鋼協会, 東京 (2011.3.27)
- I-033 固気二流体モデルと粒子追跡法の連成による高炉総合モデルの検討  
夏井俊悟, 桒上洋, 植田滋, 井上亮, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(1) 188, 日本鉄鋼協会, 東京 (2011.3.27)
- I-034 シャフトガス吹き込み時のガス浸透へのガス流量及び高炉内容積の影響  
夏井俊悟, 植田滋, 井上亮, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(1) 189, 日本鉄鋼協会, 東京 (2011.3.27)
- I-035 融着帯における粒子物性変化を考慮した高炉固気流れモデルの検討  
黒澤弘行, 夏井俊悟, 植田滋, 井上亮, 有山達郎, 加納純也, 桒上洋  
材料とプロセス, 24(1) 190, 日本鉄鋼協会, 東京 (2011.3.27)
- I-036 DEM-CFD による低コークス比操業を想定した高炉内固気流れ解析  
松橋昌平, 夏井俊悟, 植田滋, 加納純也, 井上亮, 有山達郎, 桒上洋  
材料とプロセス, 24(1) 191, 日本鉄鋼協会, 東京 (2011.3.27)

- I-037 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加による Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> の二酸化炭素吸収速度向上  
徳田夏樹, 植田滋, 井上亮, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(4) 758, 日本鉄鋼協会, 大阪 (2011.9.20)
- I-038 MPS 法による液滴運動の数値解析  
夏井俊悟, 曾田力央, 昆竜矢, 植田滋, 井上亮, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(4) 831, 日本鉄鋼協会, 大阪 (2011.9.22)
- I-039 MPS 法を用いた高炉下部での液流れシミュレーション  
昆竜矢, 夏井俊悟, 曾田力央, 植田滋, 井上亮, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(4) 833, 日本鉄鋼協会, 大阪 (2011.9.22)
- I-040 DEM-CFD による充填層構造を考慮した伝熱・反応解析の検討  
夏井俊悟, 埜上洋, 植田滋, 加納純也, 井上亮, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(4) 834, 日本鉄鋼協会, 大阪 (2011.9.22)
- I-041 焼結鉱の軟化特性を考慮した DEM-CFD による高炉モデル  
黒澤弘行, 有山達郎, 井上亮, 植田滋, 夏井俊悟, 加納純也  
材料とプロセス, 24(4) 835, 大阪 (2011.9.22)
- I-042 DEM-CFD による低コークス比条件における高炉内ガス流れ変化  
松橋昌平, 夏井俊悟, 植田滋, 加納純也, 井上亮, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(4) 836, 日本鉄鋼協会, 大阪 (2011.9.22)
- I-043 Fe, CaO 担持炭材のガス化反応への雰囲気の影響  
植田滋, 渡辺健太郎, 佐々木光平, 徳田夏樹, 井上亮, 有山達郎  
材料とプロセス, 24(4) 842, 日本鉄鋼協会, 大阪 (2011.9.22)
- I-044 熱力学  
井上亮  
第 37 回鉄鋼工学セミナー 製鋼コース, 蔵王 (2011.7.25)
- I-045 MgO 系非金属介在物の抽出  
井上亮, 植田滋, 有山達郎  
第 5 回「鋼中非金属介在物粒子の多面的評価研究会」資料, 1-4, 東京 (2011.7.6)
- I-046 レーザーアブレーション - ICP 質量分析法による鋼中酸化物粒子評価  
井上亮, Andrey V. Karasev, 水渡英昭  
東北大学金属材料研究所ワークショップ「「素材製造プロセスおよび新素材開発の迅速化・高度化に関する分析・解析技術」, 41-53, 東北大学金属材料研究所, 仙台 (2011.12.12-13)
- I-047 鋼中微細粒子の三次元的評価  
田浩一朗, 福澤優子, 津々見宏明, 清川圭, 井上亮  
東北大学金属材料研究所ワークショップ「「素材製造プロセスおよび新素材開発の迅速化・高度化に関する分析・解析技術」, 54-57, 仙台 (2011.12.12-13)
- I-048 レーザーアブレーション - ICP 質量分析法の鋼中酸化物粒子評価への適用  
井上亮, Andrey V. KARASEV, 水渡英昭  
日本学術振興会製鉄第 19 委員会反応プロセス研究会・製鋼計測化学研究会資料, (19 委-12566) 1-14, 日本学術振興会, 博多 (2011.10.3)
- I-049 高炉モデリングへの新しいアプローチと課題  
夏井俊悟, 埜上洋, 植田滋, 加納純也, 井上亮, 有山達郎  
日本学術振興会製鉄第 54 委員会第 178 回研究会資料, (54 委-2619) 12-1-12-11, 日本学術振興会, 名古屋 (2011.6.2)
- I-050 粒子法による高炉下部における液相滴下運動のモデル化  
昆竜矢, 夏井俊悟, 植田滋, 井上亮, 有山達郎  
日本学術振興会製鉄第 54 委員会第 179 回研究会資料, (54 委-2619) 12-1-12-11, 東京 (2011.12.9-13)
- I-051 固体 CO<sub>2</sub> 吸収材を用いた製鉄プロセスからの CO<sub>2</sub> 発生低減  
植田滋, 徳田夏樹, 佐々木光平, 井上亮, 有山達郎  
日本学術振興会製鉄第 54 委員会第 179 回研究会資料, (54 委-2609) 2-1-2-5, 日本学術振興会, 東京 (2011.12.8-13)
- I-052 Li 系化合物による二酸化炭素の吸収・脱離挙動  
井上亮, 植田滋, 佐々木光平, 和久田康司, 有山達郎  
日本鉄鋼協会「CO<sub>2</sub> 低減のための将来技術を考える」ワークショップ, 6-13, 日本鉄鋼協会, 東京 (2011.1.28)
- I-053 第一原理計算を用いた塩基性化合物への二酸化炭素吸着機構の検討  
植田滋, 佐々木光平, 井上亮, 有山達郎, R.BELOSLUDOV, 川添良幸  
日本鉄鋼協会「CO<sub>2</sub> 低減のための将来技術を考える」ワークショップ, 34-39, 東京 (2011.1.28)
- I-054 海洋環境での製鋼スラグからの元素の溶出機構  
井上亮  
日本鉄鋼協会産発プロジェクト展開鉄鋼研究「海洋環境での製鋼スラグの利用技術開発」第 2 回会議資料, 1-5, 東京 (2011.4.13)
- I-055 海洋環境での製鋼スラグからの元素の溶出機構 その 2  
井上亮  
日本鉄鋼協会産発プロジェクト展開鉄鋼研究「海洋環境での製鋼スラグの利用技術開発」第 3 回会議資料, 1-4, 東京 (2011.7.21)



## I-056 「鋼中非金属介在物粒子の多面的評価」研究会活動報告

井上亮

日本鉄鋼協会生産技術部門第 25 回分析技術部会資料, 1-13, 日本鉄鋼協会, 君津 (2011.11.17-18)

## 高度資源利用プロセス研究分野

## A-225 Reduction Mechanism of Iron Oxide–Carbon Composite with Polyethylene at Lower Temperature

Taichi Murakami, Eiki Kasai

ISIJ International, **51(1)** 9–13 (2011)

## A-226 Alkali Hydrothermal Synthesis of Zeolite A Using Oxide By-products

Taichi Murakami, Yoshiyuki Sugano, Tsunetoshi Kinami, Takayuki Narushima, Yasutaka Iguchi, Chiaki Ouchi

ISIJ International, **51(1)** 158–165 (2011)

## 金属資源循環システム研究分野

## A-227 A Comparative Borate Adsorption Study of Ettringite and Metaettringite

Teruhisa Hongo, Yusuke Tsunashima, Yuka Sakai, Atsushi Iizuka, Akihiro Yamasaki

Chemistry Letters, **40(11)** 1269–1271 (2011)

## A-228 Membrane Separation of Ethanol from Mixtures of Gasoline and Bioethanol with Heat-treated PVA membranes

Yohei Ueda, Tomoyuki Tanaka, Atsushi Iizuka, Yuka Sakai, Toshinori Kojima, Shigeo Satokawa, Akihiro Yamasaki

Industrial and Engineering Chemistry Research, **50(2)** 1023–1027 (2011)

## A-229 Removal of Boron from Water Using Bipolar Membrane Electrodialysis

Hiroki Nagasawa, Atsushi Iizuka, Akihiro Yamasaki, Yukio Yanagisawa

Industrial and Engineering Chemistry Research, **50(10)** 6325–6330 (2011)

## A-230 Evaluation of the Capacity of Hydroxyapatite Prepared from Concrete Sludge to Remove Lead from Water

Takeshi Sasaki, Yuka Sakai, Atsushi Iizuka, Takashi Nakae, Shigeru Kato, Toshinori Kojima, Akihiro Yamasaki

Industrial and Engineering Chemistry Research, **50(16)** 9564–9568 (2011)

## A-231 Hydrofluorocarbon Decomposition and Simultaneous Fluoride Fixation Using Waste Concrete

Atsushi Iizuka, Hiroaki Ishizaki, Atsushi Mizukoshi, Miyuki Noguchi, Akihiro Yamasaki, Yukio Yanagisawa

Industrial and Engineering Chemistry Research, **50(21)** 11808–11814 (2011)

## A-232 Phosphorus Recovery from a Wastewater Treatment Plant Using Waste Concrete

Goro Mohara, Atsushi Iizuka, Hiroki Nagasawa, Kazukiyo Kumagai, Akihiro Yamasaki, Yukio Yanagisawa

Journal of Chemical Engineering of Japan, **44(1)** 48–55 (2011)

## A-233 Desulfurization Performance of Sorbent Derived from Waste Concrete

Atsushi Iizuka, Akihiro Yamasaki, Yukio Yanagisawa

Journal of Chemical Engineering of Japan, **44(10)** 746–749 (2011)

## A-234 Vaporization of zinc during thermal treatment of ZnO with tetrabromobisphenol A (TBBPA)

Mariusz Grabda, Sylwia Oleszek-kudlak, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura

Journal of Hazardous Materials, **187(1-3)** 473–479 (2011)

## A-235 FOaming Agents for Powder Metallurgy Production of Aluminium Foam

Takuya Koizumi, Kota Kido, Kazuhiko Kita, Koichi Mikado, Svyatoslav Gnyloskrenko, Takashi Nakamura

Materials Transactions, **52(4)** 728–733 (2011)

## B-026 下水污泥焼却灰の酸化雰囲気下での高温処理による六価クロムの溶出抑制

坂井義広, 矢部幸彦, 高橋正光, 飯塚 淳, 柴田悦郎, 中村 崇

Journal of MMIJ, **127** 714–718 (2011)

## B-027 炭酸塩発泡剤による発泡金属の機械的性質改善

小泉琢哉, 木戸康太, 喜多和彦, 見角幸一, Svyatoslav Gnyloskurenko, 中村 崇

日本金属学会誌, **75(6)** 355–360 (2011)

## D-048 レアメタル、レアース元素のリサイクル

中村 崇

応用物理, **80(8)** 663–668 (2011)

## D-049 環境化学工学・大気環境

飯塚 淳

化学工学 (特集化学工学年鑑 2011), **75(10)** 683–683 (2011)

## D-050 市中廃棄物からのレアース元素リサイクルの試み

中村 崇

機能材料, **31(7)** 45–53 (2011)

## D-051 クリティカルメタルの資源と循環使用

中村 崇

季刊 環境研究, (162) 49–58 (2011)

## D-052 レアース元素の回収・リサイクル技術と代替材料の開発動向

中村 崇

高圧ガス, **48** 22–26 (2011)

## D-053 都市鉱山レアメタルリサイクル

中村 崇

三洋化成ニュース, (466) 14-18 (2011)

- D-054 レアメタルのリサイクル技術に関する最新研究

中村 崇

産業と環境, 40(12) 53-56 (2011)

- D-055 レアメタルリサイクルの社会システムと技術

中村 崇

産業と環境, 63-68 (2011)

- D-056 小型家電に含有されるレアメタル等の回収・リサイクルのシステムと技術 - EU との比較を中心に -

中村 崇

都市清掃, 64(303) 450-457 (2011)

- E-002 Remediation of Dioxins Contaminated Soil and Fly Ash

Sri Harjanto, Eiki Kasai, Takashi Nakamura

(2011)

- F-017 レアアースの最新技術動向と資源戦略

町田 憲一監修, 中村 崇

121-126 (2011)

- G-048 Studies on Behaviour of Copper during Thermal Treatment of E-waste

Sylwia Oleszek, Mariusz Grabda, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura

Proceedings 2011 IEEE International Conference on Waste Recycling, Ecology and Environment, 377-380, China (2011)

- G-049 Separation of Zinc and Lead from EAF dust by Bromination-evaporation Process

Mariusz Grabda, Sylwia Oleszek, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura

Proceedings of EARTH 2011, 77-79, Taiwan (2011)

- G-050 Preparation and Characterization of Geopolymer Cement from Waste Cement Powder

Teruhisa Hongo, Kan Igarashi, Yuka Sakai, Atushi Iizuka, Akihiro Yamasaki

Proceedings of the Earth 2011(The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology), 86-89, Taiwan (2011)

- G-051 Preparation of an Ettringite-like Sorbent from Concrete Sludge and Its Removal Performances of Boric and Fluoride Ions from Waste Water

Yusuke Tsunashima, Atsushi Iizuka, Yuka Sakai, Teruhisa Hongo, Shigeru Kato, Toshinori Kojima, Akihiro Yamasaki

Proceedings of the Earth 2011(The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology), 220-223, Taiwan (2011)

- G-052 Preparation of Sorbents for Boron Removal Using Waste Concrete Sludge

Takeshi Sasaki, Yuka Sakai, Atsushi Iizuka, Takashi Nakae, Shigeru Kato, Tomonori Kojima, Akihiro Yamasaki

Proceedings of the Earth 2011(The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology), 372-375, Taiwan (2011)

- G-053 Two-step Carbon Dioxide Sequestration Process by Using Acid Extraction

Kan Igarashi, Teruhisa Hongo, Yuka Sakai, Atsushi Iizuka, Akihiro Yamasaki

Proceedings of the Earth 2011(The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology), 376-379, Taiwan (2011)

- G-054 Effect of Bubbles Behaviour on the Microbubbles Flotation by Ultrasonic Irradiation

Kaori Segawa, Eri matsunaga, Natsuko Kuroki, Shuji Owada, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura

Proceedings of EARTH 2011, 526-529, Taiwan (2011)

- G-055 Concrete Sludge Recycling Process which Uses Carbon Dioxide

Atsushi Iizuka, Yuka Sakai, Akihiro Yamasaki, Masato Honma, Yasuyuki Hayakawa, Yukio Yanagisawa

Proceedings of the Earth 2011(The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology), 536-539, Taiwan (2011)

- G-056 The Basic Study of Chlorination Reaction of Calcium Hydroxide under the Presence of Aluminum

Kouki Kasuya, Naomi Onodera, Atsushi Iizuka, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura

Proceedings of the Earth 2011(The 11th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology), 725-728, Taiwan (2011)

- G-057 Bench-Scale Operation of a Concrete Sludge Recycling Plant which Uses Carbon Dioxide

Atsushi Iizuka, Yuka Sakai, Akihiro Yamasaki, Masato Honma, Yasuyuki Hayakawa, Yukio Yanagisawa

Proceedings of The 6th Joint China-Japan Chemical Engineering Symposium (CJCES-6), RE8-RE11, China (2011)

- G-058 Pyrometallurgical Recycling of EAF Dust using Plastic Waste Containing TBBPA

Mariusz Grabda, Sylwia Oleszek-kudlak, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura

Proceedings of EMC 2011, 1335-1348, Germany (2011)

- I-057 Metal Resources Recycling and Metallurgical Technology

Etsuro Shibata

GROUP TRAINING COURSE on Efficient and ENVIRONMENT-FRIENDLY MINING and RECYCLING for METAL RESOURCES, 小坂 (2011.11.7)

- I-058 コンクリートスラッジによる二酸化炭素固定化技術・脱リン技術  
飯塚 淳  
INCHEM TOKYO 2011 マッチングフォーラム (2011.11.17)
- I-059 乾式・湿式製錬速度論  
柴田悦郎  
(社)資源・素材学会「資源・素材教育センター」平成23年度「資源・素材夏季集中合宿講座」, 東京 (2011.8.29)
- I-060 熱力学演習  
柴田悦郎  
(社)資源・素材学会「資源・素材教育センター」平成23年度「資源・素材夏季集中合宿講座」, 東京 (2011.8.27)
- I-061 製品解体から見えるサプライチェーン  
柴田悦郎  
(社)日本機械工業連合会「第15回代替材料技術に関する調査専門部会」, 東京 (2011.9.6)
- I-062 鉱物による二酸化炭素固定  
飯塚 淳  
「CO<sub>2</sub>低減のための将来技術を考える」ワークショップ (2011.1.28)
- I-063 講義: 製錬 (乾式と湿式)  
柴田悦郎  
国際資源大学校「平成23年度 資源開発研修 (第4期)」, 小坂 (2011.8.1)
- I-064 貴金属・レアメタルの精・製錬と機能性材料プロセス  
柴田悦郎  
国際資源大学校「平成23年度 製錬・リサイクル研修 共通基礎コース」, 小坂 (2011.5.19)
- I-065 塩基性鉱物・廃棄物を利用した二酸化炭素固定化技術  
飯塚 淳  
無機マテリアル学会 第21回講習会 (2011.12.9)

### (先端計測開発センター)

#### 軟X線顕微計測研究分野

- A-236 Aplanatic Three-Mirror Objective for High-Magnification Soft X-Ray Microscopy  
M. Toyoda, T. Jinno, M. Yanagihara  
AIP Conference Proceedings, **1365** 176–179 (2011)
- A-237 Three-dimensionally controlled ion milling for reflection phase manipulation of EUV multilayer mirrors  
T. Tsuru, T. Hatano, M. Yamamoto  
AIP Conference Proceedings, **1365** 180–183 (2011)
- A-238 Closed-Form Representations for Third-Order Aberrations of Two-Aspherical Mirror Aplanats with the Mirror Tilt and Decenter  
M. Toyoda  
Optical Review, **18(6)** 441–447 (2011)
- A-239 Development of spectroscopic transmission-type four detector polarimeter  
T. Tsuru, Y. Kubota, T. Tadokoro, S. Kawabata  
Thin Solid Films, **519** 2707–2710 (2011)
- B-028 2010年日本光学会の研究動向 偏光計測・制御技術  
川畑州一, 安田哲二, 津留俊英, 水谷康弘, 若山俊隆, 金蓮花, 喜入朋宏, 大谷幸利  
光学, **40** 187–188 (2011)
- D-057 軟X線顕微鏡とその基盤技術の開発  
江島丈雄, 羽多野忠, 津留俊英, 豊田光紀, 柳原美廣  
X線結像光学ニューズレター, (**33**) 7–9 (2011)

#### 電子回折・分光計測研究分野

- A-240 Structure of Ferroelectric Silver Niobate AgNbO<sub>3</sub>  
Masatomo Yashima, Shota Matsuyama, Rikiya Sano, Mitsuru Itoh, Kenji Tsuda, Desheng Fu  
Chemistry of Materials, **23(7)** 1643–1645 (2011)
- A-241 Development of a cryogenic stage for an ion-milling instrument  
Masami Terauchi, Futami Satou, Hideo Sugizaki, Katsuaki Suganuma  
Journal of Electron Microscopy, **60** 25–27 (2011)
- A-242 Characteristic chemical shift of quasicrystalline alloy Al<sub>53</sub>Si<sub>27</sub>Mn<sub>20</sub> studied by EELS and SXES  
Shyogo Koshiya, Masami Terauchi, An-Pang Tsai  
Philosophical Magazine, **91** 2309–2316 (2011)
- A-243 Superconductivity in Li-doped  $\alpha$ -rhombohedral boron  
T. Nagatochi, H. Hyodo, A. Sumiyoshi, K. Soga, Y. Sato, M. Terauchi, F. Esaka, K. Kimura  
Physical Review B, **83** 184507-1–184507-5 (2011)
- A-244 High energy-resolution electron energy-loss spectroscopy study of the dielectric properties of bulk and nanoparticle LaB<sub>6</sub> in the near-infrared region

Yohei Sato, Masami Terauchi, Masaki Mukai, Toshikatsu Kaneyama, Kenji Adachi  
 Ultramicroscopy, **111** 1381–1387 (2011)

- C-004 Convergent-beam electron diffraction  
 Michiyoshi Tanaka, Kenji Tsuda  
 J. Electron Microsc., **60** S245–S267 (2011)
- D-058 電子プローブを用いた構造・物性解析手法の開発と応用  
 寺内正己  
 Materials Integration, **24**(4-5) 208–211 (2011)
- D-059 電子顕微鏡を用いた価電子（結合電子）状態分析技術の開発  
 寺内正己  
 顕微鏡, **46**(2) 105–110 (2011)
- D-060 合金触媒の薄膜試料作製法と透過型電子顕微鏡観察  
 田邊豊和, 寺内正己  
 触媒, **53**(1) 14–18 (2011)
- D-061 分光収束電子回折法による精密結晶構造解析法の開発  
 津田健治  
 日本結晶学会誌, **53**(6) 380–386 (2011)
- G-059 A Newly Developed Grating and Soft X-ray Spectrometer for Electron Probe Microanalyser and Transmission Electron Microscope  
 H.Takahashi, N.Handa, T.Murano, M.Terauchi, M.Koike, T.Kawachi, T.Imazono, M.Koeda, T.Nagano, H.Sasai, Y.Oue, Z.Yonezawa, S.Kuramoto  
 Abstract of Australian Microbeam Analysis Society XI, Australia (2011)
- G-060 Electrostatic potential analysis of the rhombohedral phase of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> using CBED  
 K. Tsuda, R. Sano, M. Tanaka  
 Acta Crystallographica A, **67** (suppl) C176, Spain (2011)
- G-061 Structure analysis of charge-orbital ordered phases in A-site ordered SmBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> using CBED  
 D. Morikawa, K. Tsuda, S. Yamada, T. Arima  
 Acta Crystallographica A, **67** (suppl) C697, Spain (2011)
- G-062 An Extension up to 4 KeV by a Newly Developed Multilayer-coated Grating for TEM-SXES Spectrometer  
 M.Terauchi, H.Takahashi, N.Handa, T.Murano, M.Koike, T.Kawachi, T.Imazono, M.Koeda, T.Nagano, H.Sasai, Y.Oue, Z.Yonezawa, S.Kuramoto  
 Microscopy & Microanalysis, **17** (suppl 2) 604–605, U.S.A. (2011)
- G-063 High Energy-Resolution EELS and SXES Studies on Characteristic Chemical Shifts and Charge Transfer in Al-Si-Mn and Zn-Mg-Zr Alloys  
 S. Koshiya, M. Terauchi, A.P. Tsai  
 Microscopy & Microanalysis, **17** (suppl 2) 1184–1185, U.S.A. (2011)

#### 電子線干渉計測研究分野

- A-245 Investigation of tribocharges and their migration in layered model toners by electron holography  
 J.S. Jeong, Y. Murakami, D. Shindo, H. Kawase  
 Journal of Applied Physics, **109**(12) 124903 (2011)
- A-246 Electron holography study of remanence states in exchange-biased MnPd/Fe bilayers grown epitaxially on MgO(001)  
 J.S. Jeong, Z. Akase, D. Shindo, Q.F. Zhan, K.M. Krishnan  
 Journal of Electron Microscopy, **60**(3) 235–242 (2011)
- A-247 Local temperature measurements on nanoscale materials using a movable nanothermocouple assembled in a transmission electron microscope  
 Naoyuki Kawamoto, Ming-Sheng Wang, Xianlong Wei, Dai-Ming Tang, Yasukazu Murakami, Daisuke Shindo, Masanori Mitome, Dmitri Golberg  
 Nanotechnology, **22**(48) 485707 (2011)
- A-248 Magnetic domain structure in the orbital-spin-coupled system MnV(2)O(4)  
 Y. Murakami, Y. Nii, T. Arima, D. Shindo, K. Yanagisawa, A. Tonomura  
 Physical Review B, **84**(5) 054421 (2011)
- A-249 Suppression of ferromagnetism within antiphase boundaries in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Al<sub>12.5</sub>Ga<sub>12.5</sub> alloy  
 Y. Murakami, T. Yano, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, D. Shindo  
 Scripta Materialia, **65**(10) 895–898 (2011)
- C-005 Electron holography study of electric field variations  
 D. Shindo, Y. Murakami  
 Journal of Electron Microscopy, **60** S225–S237 (2011)
- D-062 透過電子顕微鏡を用いた局所領域の磁性評価  
 村上恭和, 貝沼亮介, 進藤大輔, 外村彰  
 J. Vac. Soc. Jpn., **54** 256–263 (2011)
- D-063 透過電子顕微鏡を用いた構造・電磁場・伝導性の多元的解析

進藤大輔, 村上恭和, 赤瀬善太郎

Materials Integration, **24** 212–217 (2011)

D-064 電子顕微鏡法による固体の相変態現象に関する研究

村上恭和

顕微鏡, **46** 30–36 (2011)

E-003 Disorder and Strain-induced Complexity in Functional Materials

Y. Murakami

“High Resolution Visualization Techniques: Magnetic Aspects” (2011)

E-004 Ferromagnetic Shape Memory Alloys

Y. Murakami, R. Kainuma, D. Shindo, A. Tonomura

“Magnetic Microstructure Analysis of Ferromagnetic Shape Memory Alloys and Related Compounds” (2011)

G-064 TEM Studies on Magnetic Domain Structures in Spinel-type Compound  $\text{MnV}_2\text{O}_4$

Y. Murakami, D. Shindo

Proc. of Symposium of Electron Microscopy for Materials Science, J6 (2011)

G-065 Magnetic domains in a spinel-type compound  $\text{MnV}_2\text{O}_4$

Y. Murakami, D. Shindo

Proc. of International Symposium Global COE “Materials Integration”, 109 (2011)

G-066 Visualizing of magnetic flux quanta pinned at insulating particles in bulk Y-B-C-O super conductor by electron holography

Z. Akase, D. Shindo, H. Kasai, S. Mamishin, M. Morita, A. Tonomura

Proceedings International Symposium on EcoTopia Science 2011, 205 (2011)

G-067 TEM Studies on Domain Formation in Martensitic Alloys and Compounds

Y. Murakami, D. Shindo

Proc. of International Conference on Martensitic Transformations, 65 (2011)

走査プローブ計測技術研究分野

A-250 Multiple-Decker Phthalocyanine Tb(III) Single-Molecule Magnets and Y(III) Complex for Next Generation Devices.

Keiichi Katoh, Hironari Isshiki, Tadahiro Komeda, Masahiro Yamashita

Coordination Chemistry Reviews, **255**(17–18) 2124–2148 (2011)

A-251 Scanning Tunneling Microscope Study of Surface Morphology Variation of  $\text{CeO}_2(111)$  with Changing Annealing Condition

Syed Mohammad Fakruddin Shahed, Yasuyuki Sainoo, Tadahiro Komeda

Japanese Journal of Applied Physics, **50** 08LB05–4 pages (2011)

A-252 Observation and electric current control of a local spin in a single-molecule magnet

T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y. F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita.

Nature Communications, **2** 217–223 (2011)

A-253 Coexistence and Interconversion of Di- and  $\pi$ -Bonded Ethylene on the Pt(111) and Pd(110) Surfaces

T. Okada, Y. Kim, Y. Sainoo, T. Komeda, M. Trenary, M. Kawai

The Journal of Physical Chemistry Letters, **2**(17) 2263–2266 (2011)

B-029 STM による単電子スピンの検出

米田忠弘

顕微鏡, **46**(1) 75–80 (2011)

B-030 同位体置換により解明された非弾性電子トンネル分光の選択則

岡林 則夫, Magnus PAULSSON, 上羽 弘, 今田 洋平, 米田 忠弘,

表面科学, **32**(6) 374–380 (2011)

( 高分子・ハイブリッド材料研究センター )

高分子ハイブリッドナノ材料研究分野

A-254 Layered Ultrathin Proton Conductive Film Based on Polymer Nanosheet Assembly

Jun Matsui, Hiromu Miyata, Yu. Hanaoka, Tokuji Miyashita

ACS Applied Materials and Interfaces, **3**(5) 1394–1397 (2011)

A-255 Micropatterning of Schiff Bases Polymer Langmuir-Blodgett (LB) Films

Tie Sheng Li, Wen Jian Xu, Hui Ying Jia, Yang Jie Wu, Tokuji Miyashita

Advanced Materials Research, **239–242** 1998–2001 (2011)

A-256 Molecular Optical Switch Based on Polymer Nanosheet Assembly Operated at Visible Wavelength

Jun Matsui, Kenichi Abe, Masaya Mitsuishi, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita

Chemistry Letters, **40**(8) 816–817 (2011)

A-257 Langmuir–Blodgett films composed of amphiphilic double-decker shaped polyhedral oligomeric silsesquioxanes

Asuman C. Kucuk, Jun Matsui, Tokuji Miyashita

Journal of Colloid and Interface Science, **355** 106–114 (2011)

A-258 Electrochemical charging and photochemical discharging in heterodeposited polymer nanosheet assembly

Jun Matsui, Tomoka Shimada, Tokuji Miyashita

Journal of Materials Chemistry, **21** 17498–17504 (2011)

- A-259 Novel polymeric nonionic photoacid generators and corresponding polymer Langmuir–Blodgett (LB) films for photopatterning  
Wenjian Xu, Tiesheng Li, Gaojian Li, Yangjie Wu, Tokuji Miyashita  
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **219**(1) 50–57 (2011)
- A-260 Micropatterning of Functional Film by Liquid Phase Laser Direct Patterning Method  
A. Watanabe, E. Ohta, A. Shimofuku  
Journal of Photopolymer Science and Technology, **24** 511–512 (2011)
- A-261 Effects of Hydrogen Bonding on the Monolayer Properties of Amphiphilic Double-Decker-Shaped Polyhedral Silsesquioxanes  
Asuman Celik Kukuk, Jun Matsui, Tokuji Miyashita  
Langmuir, **27**(11) 6381–6388 (2011)
- A-262 Assembly of Fullerene Nanoparticles Using a Liquid Liquid Interface  
Rinko Kudo, Jun Matsui, Takahiro Yokoyama, Akito Masuhara, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa, Tokuji Miyashita  
Molecular Crystals and Liquid Crystals, **539** 408–412 (2011)
- A-263 Fabrication of Highly Refractive, Transparent BaTiO<sub>3</sub>/PMMA Composite Films with High Permittivities  
D. Nagao, T. Kinoshita, A. Watanabe, M. Konno  
Polymer International, **60** 1180–1186 (2011)
- A-264 Wet Process of Si Film by Laser Direct Writing Method  
A. Watanabe  
Proceedings of LPM2011 - the 12th International Symposium on Laser Precision Microfabrication, **11-022** 1–3 (2011)
- A-265 Fabrication of BaTiO<sub>3</sub>-Y:Eu Composite Micropatterns by a Combination of Laser-Induced Pyrolysis Method and Nano-Crystalline Seeding Technique  
Y. Kobayashi, N. Shimizu, D. Nagao, A. Watanabe, M. Konno  
Surface Engineering, **27** 410–413 (2011)
- A-266 Proton transport properties of poly(aspartic acid) with different average molecular weights  
Yuki Nagao, Yuzuru Imai, Jun Matsui, Tomoyuki Ogawa, Tokuji Miyashita  
The Journal of Chemical Thermodynamics, **43**(6) (2011)
- A-267 Self-organized dendritic patterns in the polymer Langmuir–Blodgett film  
Jun Matsui, Toshio Suzuki, Takeshi Mikayama, Atsushi Aoki, Tokuji Miyashita  
Thin Solid Films, **519**(6) 1998–2002 (2011)
- B-031 レーザー直接描画法を用いたウェットプロセスによる機能膜微細パターン形成  
渡辺 明  
第17回エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術シンポジウム論文集, **17** 287–292 (2011)
- D-065 2章 <絵解き>高分子材料と光の関わり  
宮下徳治  
CSC Current Review 高分子と光が織りなす新機能・新物性 光機能性高分子材料の新展開, **7** 10–15 (2011)
- D-066 4章 論文にみる最重要概念と革新実験データ  
三ツ石方也  
CSC Current Review 高分子と光が織りなす新機能・新物性 光機能性高分子材料の新展開, **7** 26–29 (2011)
- D-067 高分子ハイブリッド集積体  
宮下徳治, 三ツ石方也, 渡辺明, 松井淳  
マテリアルインテグレーション, **24**(4.5) 226–229 (2011)
- H-016 金属ナノ粒子/半導体ナノ粒子による二次元ナノ界面の構築とその光電変換機能の解明  
三ツ石方也  
公益財団法人村田学術振興財団年報, **25** 572–580 (2011)

#### 有機ハイブリッドナノ結晶材料研究分野

- A-268 Hybridized Organic Nanocrystals for Optically Functional Materials  
H. Oikawa  
Bulletin of the Chemical Society of Japan, **84** 223–250 (2011)
- A-269 Nanocrystallization of Oligosilanes by a Reprecipitation Method: Easy Fabrication of H-Aggregates of Linear Chain Oligosilane Molecules  
Y. Morita, N. Nagaya, Y. Shibata, E. Kwon, H. Oikawa, H. Nakanishi, M. Kira, K. Sakamoto  
Chemical Communications, **47** 2315–2317 (2011)
- A-270 Thermoelectric Properties and Conduction Mechanism of Conductive Polythiophenes  
Y. Shinohara, Y. Isoda, K. Hiraishi, A. Masuhara, H. Oikawa  
International Journal of Materials & Product Technology, **42** 66–73 (2011)
- A-271 Poly(N-isopropylacrylamide)-Based Thermo-Responsive Behavior of Fluorescent Organic Nanocrystals  
Koichi Baba, Hitoshi Kasai, Kohji Nishida, Hachiro Nakanishi,  
Japanese Journal of Applied Physics, **50** 010202-1–010202-3 (2011)

- A-272 Fabrication and Photocurrent Generation of Multilayer Assemblies Consisting of Silver-Nanoparticles, Polydiacetylene, and Polyions  
T. Akiyama, A. Masuhara, Y. Matsuda, T. Arakawa, T. Munaoka, T. Onodera, H. Oikawa, S. Yamada  
Japanese Journal of Applied Physics, **50** 04DH15-1–04DH15-4 (2011)
- A-273 Preparation and Luminescence Properties of Organic Phosphorescent Nanoparticles  
Y. Miyashita, S. Horino, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi  
Japanese Journal of Applied Physics, **51** 025002-1–025002-5 (2011)
- A-274 A method for enhancing the ocular penetration of eye drops using nanoparticles of hydrolyzable dye  
K. Baba, Y. Tanaka, A. Kubota, H. Kasai, S. Yokokura, H. Nakanishi, K. Nishida  
Journal of Controlled Release, **153** 278–287 (2011)
- A-275 Polystyrene-Encapsulated Diarylethene Nanocrystals by Soap-Free Emulsion Polymerization  
N. Tagawa, A. Masuhara, T. Onodera, H. Kasai, H. Oikawa  
Journal of Materials Chemistry, **21** 7892–7984 (2011)
- A-276 Nanocrystallization Process of Diarylethene  
N. Tagawa, A. Masuhara, T. Onodera, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Oikawa  
Molecular Crystals and Liquid Crystals, **539** 385–389 (2011)
- A-277 Assembly of fullerene nanoparticles using a liquid-liquid interface  
R. Kudo, J. Matsui, T. Yokoyama, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, T. Miyashita  
Molecular Crystals and Liquid Crystals, **539**(1) 405–412 (2011)
- A-278 Radical-Initiator-Induced Solid-State Polymerization of Butadiyne Nanocrystals in Water and Their Dispersion Stabilization  
S. Kato, T. Kinemuchi, Y. Tatewaki, S. Okada, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa  
Nanoscience and Nanotechnology, **11** 3340–3344 (2011)
- A-279 Influences of Micro-Joints Formed between Spheres in Coupled-Resonator Optical Waveguide  
Tadashi Mitsui, Tsunenobu Onodera, Yutaka Wakayama, Takeru Hayashi, Naoki Ikeda, Yoshimasa Sugimoto, Tadashi Takamasu, Hidetoshi Oikawa  
Optics Express, **19**(22) 22258–22267 (2011)
- A-280 Silver Nanoparticles-Accelerated Photopolymerization of a Diacetylene Derivate  
T. Yokoyama, A. Masuhara, T. Onodera, H. Kasai, H. Oikawa  
The Journal of Physical Chemistry C, **115** 22121–22125 (2011)
- A-281 Single-Photon Emission Behavior of Isolated CdSe/ZnS Quantum Dots Interacting with the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles  
H. Naiki, S. Masuo, S. Machida, A. Itaya  
The Journal of Physical Chemistry C, **115** 23299–23304 (2011)
- D-068 フラレーンの微結晶の形態制御とサイズの単分散化  
増原陽人  
Colloid & Interface Communication, **(34)** 6–8 (2011)
- D-069 有機ナノ結晶・今・未来  
及川英俊, 笠井 均, 小野寺恒信, 増原陽人, 岡田修司, 中西八郎  
マテリアルインテグレーション, **24** 230–235 (2011)
- D-070 有機ナノ結晶のハイブリッド化とその光材料への応用  
小野寺恒信, 笠井 均, 中西八郎, 及川英俊  
化学工業, **62** 254–261 (2011)
- D-071 ジアリールエテンナノ結晶の作製と光学特性評価  
増原陽人, 田川典生, 及川英俊  
光化学, **42** 133–136 (2011)

#### ハイブリッド炭素ナノ材料研究分野

- A-282 Fabrication of a Highly Conductive Ordered Porous Electrode by Carbon-Coating of a Continuous Mesoporous Silica Film  
Hirotomo Nishihara, Taeri Kwon, Yu Fukura, Wataru Nakayama, Yasuto Hoshikawa, Shinichiro Iwamura, Norikazu Nishiyama, Tetsuji Itoh, Takashi Kyotani  
Chemistry of Materials, **23** 3144–3151 (2011)
- A-283 Path integral molecular dynamics for hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon with semi-empirical PM3 potential  
Kimichi Suzuki, Megumi Kayanuma, Masanori Tachikawa, Hiroshi Ogawa, Hirotomo Nishihara, Takashi Kyotani, Umpei Nagashima  
Computational and Theoretical Chemistry, **975** 128–133 (2011)
- A-284 Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon model using path integral molecular dynamics  
Kimichi Suzuki, Megumi Kayanuma, Masanori Tachikawa, Hiroshi Ogawa, Hirotomo Nishihara, Takashi Kyotani, Umpei Nagashima  
Journal of Alloys and Compounds, **509S** S868–S871 (2011)
- A-285 Phase Diagram of  $^4\text{He}$  Film in 3D Nanopores of ZTC

Yuna Nakashima, Taku Matsushita, Mitsunori Hieda, Nobuo Wada, Hirotomo Nishihara, Takashi Kyotani  
Journal of Low Temperature Physics, **162** 565–572 (2011)

- A-286 Three-Dimensionally Arrayed and Mutually Connected 1.2-nm Nanopores for High-Performance Electric Double Layer Capacitor  
Hiroyuki Itoi, Hirotomo Nishihara, Taichi Kogure, Takashi Kyotani  
Journal of the American Chemical Society, **133** 1165–1167 (2011)
- A-287 Isotope effect of hydrogen adsorption site on zeolite-templated carbon using path integral molecular dynamics  
Kimichi Suzuki, Masanori Tachikawa, Hiroshi Ogawa, S. Ittisanronnachai, Hirotomo Nishihara, Takashi Kyotani, Umpei Nagashima  
Theoretical Chemistry Accounts, **130** 1039–1042 (2011)
- B-032 鋳型でつくるカーボン系均一ナノ多孔性材料のエネルギー貯蔵研究への応用  
西原洋知, 糸井弘行, 伊藤 仁, Somlak Ittisanronnachai, Kwon Taeri, Khanin Nueangnoraj, 岩村振一郎, 京谷 隆  
炭素, **248** 89–95 (2011)
- D-072 カーボンのナノ構造制御と機能化  
京谷隆, 西原洋知, 干川康人  
マテリアルインテグレーション, **24** 236–241 (2011)
- F-018 セラミックス機能化ハンドブック  
京谷 隆  
“ポーラス炭素材料”, 450–456, 株式会社エヌ・ティー・エス (2011)
- F-019 触媒調製ハンドブック  
西原洋知, 京谷隆  
“ゼオライト鋳型炭素”, 257–259, エヌ・ティー・エス (2011)

#### ハイブリッド材料創製研究分野

- A-288 Huge Dielectric Response and Molecular Motions in Paddle-wheel  
[Cu(II)<sub>2</sub>(Adamantylcarboxylate)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>] · (DMF)<sub>2</sub>  
Qiong Ye, Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Takemitsu Kikuchi, Tomoyuki Akutagawa, Shin-ichiro Noro, Sadamu Takeda, Takayoshi Nakamura  
Chemistry-A European Journal, **17** 14442–14449 (2011)
- A-289 Structural Phase Transition due to Flexible Supramolecule of (4-Cyanomethylanilinium)([18]crown-6) in [Ni(dmit)2]- Crystal  
Qiong Ye, Tomoyuki Akutagawa, Heng-Yun Ye, Tian Hang, Jia-Zhen Ge, Ren-Gen Xiong, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura  
CrystEngComm, **13** 6185–6192 (2011)
- A-290 Polymorphs and Structural Phase Transition of [Ni(dmit)2]- Crystals Induced by Flexible (trans-Cyclohexane-1,4-diammonium)(Benzo[18]crown-6)<sub>2</sub> Supramolecule  
Qiong Ye, Tomoyuki Akutagawa, Norihisa Hoshino, Takemitsu Kikuchi, Shin-ichiro Noro, Ren Gen Xiong, Takayoshi Nakamura  
Crystal Growth & Design, **11** 4175–4182 (2011)
- A-291 Supramolecular cations of the m-fluoroanilinium(dibenzo[18]crown-6) in ferromagnetic salt  
Toru Endo, Tomoyuki Akutagawa, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura  
Dalton Transactions, **40** 1491–1496 (2011)
- A-292 Diverse structures and adsorption properties of quasi-Werner-type copper(II) complexes,  
Shin-ichiro Noro, Tomonori Ohba, Katsuo Fukuhara, Yukiko Takahashi, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura  
Dalton Transactions, **40** 2268–2274 (2011)
- A-293 An Imidazolate- and Azide-Bridged Copper(II) Coordination Polymer Consisting of Alternating Di- and Mononuclear Units  
Ken-ichi Sakai, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura  
European Journal of Inorganic Chemistry, 116–120 (2011)
- A-294 Chemical Forms of the Fluorine and Carbon in Fly Ashes Recovered from Electrostatic Precipitators of Pulverized Coal-Fired Plants  
Naoto Tsubouchi, Hidekazu Hayashi, Akiyuki Kawashima, Masahide Sato, Noboru Suzuki, Yasuo Ohtsuka  
Fuel, **90**(1) 376–383 (2011)
- A-295 Hydrogen-bonded Assemblies of Two-Electron Reduced Mixed-Valence [XM<sub>6</sub>O<sub>4</sub>] (X = P and Si) with p-Phenylenediamines  
Tomoyuki Akutagawa, Fumito Kudo, Ryo Tsunashima, Shin-ichiro Noro, Leroy Cronin, Takayoshi Nakamura  
Inorganic Chemistry, **50** 6711–6718 (2011)
- A-296 Exploring Q1the thermochromism of sulfite-embedded polyoxometalate capsules  
Ryo Tsunashima, De-Liang Long, Toru Endo, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura, Raul Quesada Cabrera, Paul F. McMillan, Paul Kogerler, Leroy Cronin  
Physical Chemistry Chemical Physics, **2011** 7295–7297 (2011)
- B-033 分子性結晶を用いた強誘電材料の開発  
菊地毅光, 坪内直人, 芥川智行



Materials Integration, **24**(4) 242–247 (2011)

- D-073 超分子が拓く可能性 - 分子性マルチフェロイクス材料  
久保和也, 芥川智行, 中村貴  
月刊化学, **66**(9) 72–72 (2011)

- D-074 研究室便り  
芥川智行  
日本化学会有機結晶部会ニュースレター, **29** 147–150 (2011)

#### 光機能材料化学研究分野

- A-117 A novel preparation of high-refractive-index and highly transparent polymer nanohybrid composites  
Bin Cai, Okihito Sugihara, Hendry I. Elim, Tadafumi Adschiri, Toshikuni Kaino  
Applied Physics Express, **4**(9) 1–3 (2011)
- A-130 Rayleigh scattering study and particle density determination of high refractive index TiO<sub>2</sub> nanohybrid polymer  
Hendry I. Elim, Bin Cai, Okihito Sugihara, Toshikuni Kaino, Tadafumi Adschiri  
Physical Chemistry Chemical Physics, **13** 4470–4475 (2011)
- A-297 Nanomedicine for cancer: Lipid-based nanostructures for drug delivery and monitoring  
Yoshihisa Namiki, Teruaki Fuchigami, Norio Tada, Ryo Kawamura, Satoshi Matsunuma, Yoshitaka Kitamoto, Masaru Nakagawa  
Account of Chemical Research, **44**(10) 1080–1093 (2011)
- A-298 Fabrication of left-handed metal microcoil from spiral vessel of vascular plant  
Kaori Kamata, Soichiro Suzuki, Masayuki Ohtsuka, Masaru Nakagawa, Tomokazu Iyoda, Atsushi Yamada  
Applied Physics Express, **23**(46) 5509–5513 (2011)
- A-299 Photoassisted fusion behavior of decanethiol-passivated gold nanoparticles by vacuum ultraviolet light exposure  
Motohiro Tagaya, Masaru Nakagawa  
Industrial and Engineering Chemistry Research, **50**(12) 7398–7402 (2011)
- A-300 Fluorescent microscopy proving resin adhesion to a fluorinated mold surface suppressed by pentafluoropropane in step-and-repeat ultraviolet nanoimprinting  
Kei Kobayashi, Shoichi Kubo, Hiroshi Hiroshima, Shinji Matsui, Masaru Nakagawa  
Japanese Journal of Applied Physics, **50**(6) 06GK02-1–06GK02-10 (2011)
- A-301 Resist pattern inspection using fluorescent dye-doped polystyrene thin films in reactive-monolayer-assisted thermal nanoimprint lithography  
Shoichi Kubo, Yuko Sato, Yoshihiko Hirai, Masaru Nakagawa  
Japanese Journal of Applied Physics, **50**(6) 06GK10-1–06GK10-9 (2011)
- A-302 Optically transparent and refractive index-tunable ZrO<sub>2</sub>/photopolymer composites designed for ultraviolet nanoimprinting  
Shimpei Kudo, Koichi Nagase, Shoichi Kubo, Okihito Sugihara, and Masaru Nakagawa  
Japanese Journal of Applied Physics, **50**(6) 06GK12-1–06GK12-7 (2011)
- A-303 Ferromagnetic FePt-nanoparticles/polycation hybrid capsules designed for a magnetically guided drug delivery system  
Teruaki Fuchigami, Ryo Kawamura, Yoshitaka Kitamoto, Masaru Nakagawa, Yoshihisa Namiki  
Langmuir, **27**(6) 2923–2928 (2011)
- D-075 ポリマー光回路の特長  
杉原興浩  
O plus E, **33**(4) 364–369 (2011)
- D-076 ナノインプリントリソグラフィにおける光機能材料化学  
中川勝, 久保祥一  
マテリアル インテグレーション, **24**(4-5) 248–253 (2011)
- D-077 高性能光機能性ポリマーの創成と光導波路デバイス  
杉原興浩  
マテリアル インテグレーション, **24**(4-5) 254–255 (2011)
- D-078 光ナノインプリントリソグラフィ用蛍光レジスト  
小林敬, 中川勝  
月刊ディスプレイ, **17**(6) 17–18 (2011)
- D-079 ポリマー光導波路  
杉原興浩  
日本接着学会誌, **47**(8) 329–334 (2011)
- F-020 CSJ カレントレビュー 第7巻  
杉原興浩  
“第I部第4章 論文にみる最重要概念と革新実験データ pp.22-25, 第II部第6章 ポリマー光導波路 pp.80-88”, 化学同人 (2011)
- F-021 ナノインプリントの開発とデバイス応用  
小林敬, 久保祥一, 中川勝  
“第10章第1節 ナノインプリントパターン評価 pp.151-155, 第8章第2節 光ナノインプリント用離型剤 pp.123-120”,

シーエムシー出版 (2011)

- F-022 ポリマー光導波路  
杉原興浩, 三上修  
63-73, エレクトロニクス実装学会 (2011)
- F-023 光インターコネクション技術に関する標準化動向  
塩田剛史, 小林潤也, 杉原興浩  
79-84, 光回路実装技術ロードマップ 2010 年版 (2011)
- F-024 最新フォトリソグラフィ材料と応用技術  
杉原興浩  
“第3章第1節 ポリマー光導波路”, 61-68, シーエムシー出版 (2011)

#### 自己組織化高分子材料研究分野

- A-304 Flexible, Optically Transparent, and Conductive Line-and-Space Patterned Films Prepared by Using a Simple Dewetting Process of Gold Nanoparticle Dispersions  
T. Nakanishi, Y. Hirai, H. Yabu, M. Shimomura  
Applied Physics Express, **4** 117301 (2011)
- A-305 A Biomimetic Approach for Creating Thermally Stable Polyimide-coated Honeycomb Films  
H. Yabu, Y. Nakamichi, Y. Hirai, M. Shimomura  
Chemistry Letters, **40** 597-599 (2011)
- A-306 Fabrication of patterned and anisotropic porous films based on photo-cross-linking of poly(1,2-butadiene) honeycomb films  
Yuki Nakamichi, Yuji Hirai, Hiroshi Yabu, Masatsugu Shimomura  
Journal of Materials Chemistry, **21** 3884-3889 (2011)
- A-307 Black Thin Layers Generate Strong Structural Colors; A Biomimetic Approach for Creating One-dimensional (1D) Photonic Crystals  
H. Yabu, T. Nakanishi, Y. Hirai, M. Shimomura  
Journal of Materials Chemistry, **21** 15154-15156 (2011)
- A-308 Nanoparticle Arrangements in Block-copolymer Particles Having Microphase Separated Structures  
H. Yabu, K. Koike, T. Higuchi, M. Shimomura  
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **49(24)** 1717-1722 (2011)
- A-309 Three-dimensional Assembly of Gold Nanoparticles in Spherically Confined Microphase- Separation Structures of Block-copolymers  
H. Yabu, T. Jinno, K. Koike, T. Higuchi, M. Shimomura  
Macromolecules, **44(5)** 5868-5873 (2011)
- A-310 Fabrication of Honeycomb-patterned Cellulose Material That Mimics Wood Cell Wall Formation Process  
Y. Uraki, Y. Tamai, T. Hirai, K. Koda, H. Yabu, M. Shimomura  
Materials Science and Engineering C, **31(6)** 1201-1208 (2011)
- A-311 Robust Anisotropic Polymer Meshes Prepared by Stretching and Photo-crosslinking of Poly(1,2-butadiene) Honeycomb Films  
Hiroshi Yabu, Yuki Nakamichi, Yuji Hirai, Masatsugu Shimomura  
Physical Chemistry Chemical Physics, **13(11)** 4877-4880 (2011)
- A-312 Hierarchical Assembly of CdS Nanoparticles in Polymer Particles Having Phase Separation Structures  
H. Yabu, A. Endo, K. Koike, K. Motoyoshi, T. Higuchi, M. Shimomura  
Polymer Journal, **43(3)** 301-305 (2011)
- B-034 自己組織化高分子多孔質構造を利用して作製したシリコン微細構造の濡れ性パターンニング  
平井悠司, 戴浩, 松尾保孝, 居城邦治, 下村政嗣  
表面科学, **32(7)** 416-421 (2011)
- C-006 Microgravity experiments in the field of physical chemistry in Japan  
M. Natsuisaka, K. Tsujii, M. Shimomura, H. Yabu, Y. Hirai, T. Mashiko, S. Deguchi, S. Mukai, Y. Inoue, Y. Nishiyama, M. Sawada, K. Okumura, K. Sakamoto  
Journal of Physics: Conference Series, **327** 012046 (2011)
- D-080 大震災後に確信し、そして反省したこと  
下村政嗣  
PEN, **2(6)** 3-7 (2011)
- D-081 生物多様性がもたらす技術革新-「バイオミメティクス」  
下村政嗣  
milsil, **(2)** 10-12 (2011)
- D-082 自己組織化材料とバイオミメティクス  
下村政嗣  
パリティ, **26(5)** 29-31 (2011)
- D-083 ハニカム状多孔質高分子フィルム -自己組織化による高分子のマイクロ・ナノ加工とその応用  
下村政嗣  
化学と工業, **64(5)** 403-405 (2011)

- D-084 次世代バイオメテック材料研究開発の動向 -技術革新へのパラダイムシフトに向けて-  
下村政嗣  
高分子, **60**(5) 294-297 (2011)
- D-085 生物模倣と自己組織化は、成形加工に何をもたらすか：生物規範工学の構築に向けて  
下村政嗣  
成形加工, (5) 308-313 (2011)
- D-086 医療業界における表面科学の役割  
下村政嗣  
表面科学, **32**(5) 279-286 (2011)
- D-087 生物規範光学材料 表面構造がもつ巧みな仕組み  
針山孝彦, 下村政嗣, 下澤楯夫  
未来材料, **11**(9) 37-45 (2011)
- F-025 次世代バイオメテックス研究の最前線 生物多様性に学ぶ  
下村政嗣, 他 80 名  
シーエムシー出版 (2011)
- F-026 自然にまなぶ！ ネイチャー・テクノロジー：暮らしをかえる新素材・新技術  
石田秀輝, 下村政嗣  
学研パブリッシング (2011)
- G-068 Microgravity experiments in the field of physical chemistry in Japan  
M. Natsuisaka, K. Tsujii, M. Shimomura, H. Yabu, Y. Hirai, T. Mashiko, S. Deguchi, S. Mukai, Y. Inoue, Y. Nishiyama, M. Sawada, K. Okumura, K. Sakamoto  
Jornal of Physics; Conference Series, **327**, ドイツ (2011)

### ( 窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター )

#### 超臨界流体・反応研究分野

- A-313 Efficient Dehydration of Aldoximes to Nitriles Catalyzed by a Lewis Acid Ionic Liquid  
Mizuki Nakajima, Kun Qiao, Nobuhisa Kobayashi, Quanxi Bao, Daisuke Tomida, Chiaki Yokoyama  
Chemistry Letters, **40** 396-397 (2011)
- A-314 Ammonothermal crystal growth of gallium nitride using ZnCl<sub>2</sub> as mineralizer  
Chiaki Yokoyama, Takanori Hashimoto, Quanxi Bao, Yuji Kagamitani, Kun Qiao  
CrystEngComm, **13** 5306-5308 (2011)
- A-315 Viscosity of ionic liquid mixtures of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + CO<sub>2</sub>  
Daisuke Tomida, Satoshi Kenmochi, Kun Qiao, Quanxi Bao, Chiaki Yokoyama  
Fluid Phase Equilibria, **307** 185-189 (2011)
- A-316 Effect of halogen species of acidic mineralizer on solubility of GaN in supercritical ammonia  
Daisuke Tomida, Taketo Kuribayashi, Kousuke Suzuki, Yuji Kagamitani, Toru Ishiguro, Tsuguo Fukuda, Chiaki Yokoyama  
Journal of Crystal Growth, **325** 52-54 (2011)
- D-088 超臨界流体・イオン液体を用いた反応プロセス  
富田大輔, 喬焜, 横山千昭  
マテリアル インテグレーション, **24**(4,5) 262-266 (2011)
- D-089 イオン液体固定化触媒の現状と展望  
喬焜, 富田大輔, 横山千昭  
化学工学, **75**(7) 460-462 (2011)
- D-090 アモノサーマル法による窒化ガリウム単結晶育成  
鏡谷勇二, 石黒徹, 横山千昭, 福田承生  
日本結晶成長学会誌, **38**(1) 27-30 (2011)
- D-091 超臨界アンモニアへの GaN の溶解度  
富田大輔, 横山千昭  
日本結晶成長学会誌, **38**(1) 31-35 (2011)
- F-027 改訂七版 化学工学便覧  
富田大輔, 横山千昭  
“1.8 粘度”, 69-75, 丸善出版 (2011)
- F-028 改訂七版 化学工学便覧  
富田大輔, 横山千昭  
“1.13 イオン液体の物性”, 93-99, 丸善出版 (2011)
- I-066 イオン液体ポリマー触媒の開発  
富田大輔, 小林信久, 岡野多加史, 喬焜, 大塚英幸, 横山千昭  
「附置研究所間アライアンスによるナノとマクロをつなぐ物質・システム創製戦略プロジェクト」平成 23 年度環境調和材料・デバイスプロジェクト (G4) 分科会, 福岡市 (2011.11.28-29)
- I-067 超臨界流体・イオン液体を用いたプロセスにおける熱物性  
富田大輔

化学工学会東北支部 NEWS LETTER, **74** 4–6, 仙台 (2011.7.26)

### 活性反応場・合成研究分野

- A-317 Redetermination of synthetic warwickite,  $\text{Mg}_3\text{TiO}_2(\text{BO}_3)_2$   
Tetsuya Kawano, Hisanori Yamane  
Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online, **E67(2)** i18–i19 (2011)
- A-318 Crystal structure and thermoelectric properties of  $\beta\text{-MoSi}_2$   
Takahiro Yamada, Hisanori Yamane  
Intermetallics, **19(7)** 908–912 (2011)
- A-319 Low-temperature synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta\text{-MoSi}_2$  powders using Na  
Takahiro Yamada, Hisanori Yamane  
Journal of Alloys and Compounds, **509(4)** L23–L25 (2011)
- A-320 Preparation, crystal structure and photoluminescence of garnet-type calcium tin titanium aluminates  
Hisanori Yamane, Tetsuya Kawano  
Journal of Solid State Chemistry, **184(5)** 965–970 (2011)
- A-321 Synthesis, crystal structures and photoluminescence properties of new oxyborates,  $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$  and  $\text{Mg}_5\text{TaO}_3(\text{BO}_3)_3$ , with novel warwickite-type superstructures  
Tetsuya Kawano, Hisanori Yamane  
Journal of Solid State Chemistry, **184(9)** 2466–2471 (2011)
- A-322 Fabrication of porous SiC ceramics having pores shaped with Si grain templates  
H. Yamane, T. Shirai, H. Morito, T. Yamada, Y. Hasegawa, T. Ikeda  
Journal of the European Ceramic Society, **31** 409–413 (2011)
- A-323 Site occupancy determination of Eu/Y doped in  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$  phosphor by electron channeling microanalysis  
S. Muto, Y. Fujimichi, K. Tatsumi, T. Kawano, H. Yamane  
Optical Materials, **33(7)** 1015–1018 (2011)
- A-324 Luminescence spectroscopy of europium doped gallium nitride powder prepared by a Na flux method  
Ei Brown, Uwe Hommerich, Takahiro Yamada, Hisanori Yamane, John Zavada  
Physica Status Solidis A, **208(1)** 156–160 (2011)
- A-325 Preparation of Higher Manganese Silicide (HMS) bulk and Fe-containing HMS bulk using a Na–Si Melt and their thermoelectrical properties  
Takahiro Yamada, Yuzuru Miyazaki, Hisanori Yamane  
Thin Solid Films, **519(24)** 8524–8527 (2011)
- B-035 Na-Si 融液と Fe 圧粉成型体の反応による  $\beta\text{-FeSi}_2$  多結晶バルク体の低温合成  
山田 高広, 苅谷 英里, 森戸 春彦, 高橋 純一, 山根 久典  
粉体および粉末冶金, **58(2)** 110–115 (2011)
- B-036 Na-Si 融液を利用した  $\text{NbSi}_2$  粉末の低温合成  
佐藤 裕人, 山田 高広, 森戸 春彦, 山根 久典  
粉体および粉末冶金, **58(2)** 116–120 (2011)
- D-092 活性反応場・合成研究分野の活動紹介 活性金属を利用した新しい無機物質の合成と材料作製プロセスの開拓  
山根久典, 山田高広, 森戸春彦  
マテリアル インテグレーション, **24(4,5)** 267–272 (2011)
- D-093 Na を用いた新規物質探索と新しい材料合成プロセスの開拓  
山根 久典, 森戸 春彦, 山田 高広  
日本金属学会誌, **75(1)** 5–9 (2011)
- I-068 ナトリウムを用いた太陽電池用シリコンの新しい精錬法  
森戸春彦  
PV EXPO 2011 第 4 回 国際太陽電池展, 東京, 日本 (2011.3.2-4)
- I-069 新規ホウ化物  $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$  の粉末およびバルク体の合成  
森戸春彦, 山根久典  
セラミックス総合研究会, 山梨, 日本 (2011.11.17-18)
- I-070 Na-Si-B 三元系新規ホウ化物の合成  
森戸春彦, 池田卓史, 山根久典  
第 7 回国内ホウ素・ホウ化物研究会, 東京, 日本 (2011.12.3)

### 量子構造形成 / 基板・デバイス評価研究分野

- A-326 Time-Resolved Photoluminescence of a Two-Dimensional Electron Gas in an  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}/\text{GaN}$  Heterostructure Fabricated on GaN Substrates Grown by the Ammonothermal Method Using an In-Autoclave Synthesized  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Acidic Mineralizer  
S. F. Chichibu, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Onuma, D. Ehrentraut, T. Fukuda, T. Ishiguro  
Applied Physics Express, **4(4)** 045501-1–3 (2011)
- A-327 Collateral evidence for an excellent radiative performance of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  alloy films of high AlN mole fractions  
S. F. Chichibu, K. Hazu, T. Onuma, A. Uedono  
Applied Physics Letters, **99(5)** 051902-1–3 (2011)

- A-328 Morphological and Structural Changes in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films by selenization using diethylselenide  
T. Sato, Y. Kawasaki, M. Sugiyama, S. F. Chichibu  
Japanese Journal of Applied Physics, **50**(5) 05FB05-1-4 (2011)
- A-329 Growth of Cu(In,Al)(Se,S)<sub>2</sub> Thin Films by Selenization and Sulfurization for a Wide Bandgap Absorber  
C. Fujiwara, T. Sato, Y. Kawasaki, M. Sugiyama, S. F. Chichibu  
Japanese Journal of Applied Physics, **50**(5) 05FB07-1-4 (2011)
- A-330 Sulfurization Growth of CuInS<sub>2</sub> Thin Film Using Ditertiarybutylsulfide as a Less Hazardous Source  
M. Sugiyama, C. Fujiwara, R. Shoji, S. Chichibu  
Japanese Journal of Applied Physics, **50**(6) 065503-1-3 (2011)
- A-331 Implementation of Spatio-Time-Resolved Cathodoluminescence Spectroscopy for Studying Local Carrier Dynamics in an m-plane In<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>N Epilayer Grown on a Freestanding GaN Substrate  
Munehito Kagaya, Pierre Corfdir, Jean-Daniel Ganiere, Benoit Deveaud-Pledran, Nicolas Grandjean, Shigefusa F. Chichibu  
Japanese Journal of Applied Physics, **50**(11) 111002-1-5 (2011)
- A-332 Spontaneous polarization and band gap bowing in Y<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>N alloys lattice-matched to GaN  
K. Shimada, A. Zempuku, K. Fujiwara, K. Hazu, S. F. Chichibu, M. Hata, H. Sazawa, T. Takada, T. Sota  
Journal of Applied Physics, **110**(7) 074114-1-5 (2011)
- A-333 Transparent semi-conducting Nb-doped anatase TiO<sub>2</sub> films deposited by helicon-wave-excited-plasma sputtering  
A. Fouda, K. Hazu, M. Haemori, T. Nakayama, A. Tanaka, S. F. Chichibu  
Journal of Vacuum Science and Technology, **B 29**(1) 011017-1-6 (2011)
- A-334 Impacts of anisotropic tilt mosaics of state-of-the-art m-plane freestanding GaN substrates on the structural and luminescent properties of m-plane Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N epilayers  
K. Hazu, M. Kagaya, T. Hoshi, T. Onuma, S. F. Chichibu  
Journal of Vacuum Science and Technology, **B 29**(2) 021208-1-9 (2011)
- A-335 Optical polarization properties of m-plane Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N epitaxial films grown on m-plane freestanding GaN substrates toward nonpolar ultraviolet LEDs  
K. Hazu, S. F. Chichibu  
Optics Express, **19**(S4) A1008-A1021 (2011)
- A-336 Helicon-wave-excited- plasma sputtering epitaxy of Nb-doped TiO<sub>2</sub> films on GaN  
A. N. Fouda, K. Hazu, T. Nakayama, A. Tanaka, S. F. Chichibu  
Physica Status Solidi C: Conferences and critical reviews, **8**(2) 534-536 (2011)
- A-337 Optical and electrical properties of electron irradiated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells  
Y. Hirose, M. Warasawa, K. Takakura, S. Kimura, S. F. Chichibu, H. Ohyama, M. Sugiyama  
Thin Solid Films, **519**(21) 7321-7323 (2011)
- D-094 ワイドバンドギャップ半導体の新機能出現と時間空間分解分光計測  
秩父重英, 羽豆耕治  
マテリアルインテグレーション, **24**(4,5 月) 273-276 (2011)
- G-069 Point defects in GaN and related group-III nitrides studied by means of positron annihilation  
A. Uedono, S. Ishibashi, S. F. Chichibu, K. Akimoto  
the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, **7939** 793901-1-10, USA (2011)
- I-071 アモノサーマル法による高純度窒化ガリウムバルク単結晶育成に成功 (東北大)  
秩父重英  
化学工業日報、日経ネット、goo ニュース (2011.3.1)
- I-072 「もういちど、何度でも」  
秩父重英  
三田評論, **(1150)**, 慶應義塾出版会 (2011.11.1)
- I-073 東京理科大と東北大、透明太陽電池の寿命 20 年超え・発電する窓ガラスに道  
秩父重英  
日経産業新聞 (2011.3.4)

#### 表界面反応制御・基板作製研究分野

- A-338 Characteristics of AlN Films Grown on Thermally-Nitrided Sapphire Substrates  
Kohei Ueno, Jitsuo Ohta, Hiroshi Fujioka, Hiroyuki Fukuyama  
Applied Physics Express, **4** 015501-1-3 (2011)
- A-339 Surface Tension of Liquid Iron as Functions of Oxygen Activity and Temperature  
K. Morohoshi, M. Uchikoshi, M. Isshiki, H. Fukuyama  
ISIJ International, **51**(10) 1580-1586 (2011)
- A-340 Noncontact Laser Modulation Calorimetry for High-Purity Liquid Iron  
K. Sugie, H. Kobatake, M. Uchikoshi, M. Isshiki, K. Sugioaka, T. Tsukada, H. Fukuyama  
Japanese Journal of Applied Physics, **50** 11RD04-1-11RD04-6 (2011)
- A-341 Relationship of Surface Tension, Oxygen Partial Pressure, and Temperature for Molten Iron  
S. Ozawa, S. Takahashi, S. Suzuki, H. Sugawara, H. Fukuyama  
Japanese Journal of Applied Physics, **50** 11RD05-1-11RD05-5 (2011)

- A-342 Influence of oxygen partial pressure on surface tension and its temperature  
S. Ozawa, S. Suzuki, T. Hibiya, H. Fukuyama  
Journal of Applied Physics, **109** 014902 (2011)
- A-343 Relationship between applied static magnetic field strength and thermal conductivity values of molten materials measured using the EML technique  
Y. Baba, K. Sugioaka, M. Kubo, T. Tsukada, K. Sugie, H. Kobatake, H. Fukuyama  
Journal of Chemical Engineering of Japan, **44**(5) 321–327 (2011)
- A-344 Homoepitaxial growth of AlN on nitrided sapphire by LPE method using Ga-Al binary solution  
M. Adachi, K. Maeda, A. Tanaka, H. Kobatake, H. Fukuyama  
Physica Status Solidi A: Applied research, **208**(7) 1494–1497 (2011)
- A-345 Influence of sputtering conditions on crystalline quality of AlN layers deposited by RF reactive sputtering  
T. Kumada, M. Ohtsuka, K. Takada, H. Fukuyama  
Physica Status Solidi C: Conferences and critical reviews, **8**(5) 1520–1523 (2011)
- B-037 電磁浮遊液滴の表面振動周波数に及ぼす静磁場印加の影響  
諸星圭祐, 小澤俊平, 小島秀和, 福山博之, 日比谷孟俊  
日本金属学会誌, **75**(1) 69–74 (2011)
- D-095 高温における機能材料創製と物性計測  
福山博之, 大塚 誠, 小島秀和  
マテリアルインテグレーション, **24**(4,5) 277–283 (2011)
- D-096 無容器浮遊による高温融体熱物性測定-その特徴と発展- 金属融体の周期加熱カロリーメトリー-溶融 Fe を例として-  
福山博之, 杉江一寿, 小島秀和, 塚田隆夫  
金属, **81**(6) 461–467 (2011)
- H-017 静磁場印加電磁浮遊法による高温金属融体密度の精密計測  
渡邊匡人, 丹野光浩, 河内大弥, 水野章敏, 小島秀和, 福山博之  
物質・デバイス領域共同研究拠点 研究成果報告書 (平成 22 年度), 160–161 (2011)
- H-018 静磁場と電磁浮遊法を組み合わせた金属融体の新しい熱物性測定法の開発  
小澤俊平, 高橋 優, 福山博之  
物質・デバイス領域共同研究拠点 研究成果報告書 (平成 22 年度), 162–163 (2011)
- H-019 二液相分離を伴う Cu 基金融液の電熱特性の解明  
塚田隆夫, 馬場雄也, 杉岡健一, 杉江一寿, 小島秀和, 福山博之  
物質・デバイス領域共同研究拠点 研究成果報告書 (平成 22 年度), 164–165 (2011)

### ( 寄附研究部門・技術室 )

#### 窒化物結晶寄附研究分野

- A-314 Ammonothermal crystal growth of gallium nitride using  $\text{ZnCl}_2$  as mineralizer  
Chiaki Yokoyama, Takanori Hashimoto, Quanxi Bao, Yuji Kagamitani, Kun Qiao  
CrystEngComm, **13** 5306–5308 (2011)
- A-316 Effect of halogen species of acidic mineralizer on solubility of GaN in supercritical ammonia  
Daisuke Tomida, Taketo Kuribayashi, Kousuke Suzuki, Yuji Kagamitani, Tohru Ishiguro, Tsuguo Fukuda, Chiaki Yokoyama  
Journal of Crystal Growth, **325** 52–54 (2011)
- D-090 アモノサーマル法による窒化ガリウム単結晶育成  
鏡谷勇二, 石黒徹, 横山千昭, 福田承生  
日本結晶成長学会誌, **38** 27–30 (2011)
- D-097 アモノサーマル法による GaN 結晶基板作製  
鏡谷勇二, 石黒徹  
マテリアルインテグレーション, **24** 155–159 (2011)

#### 技術室

- I-074 技術職員としての研究支援  
高橋泰人  
生体高分子化学研究会, 仙台, 日本 (2011.10.29)
- I-075 LabVIEW8.2 を用いた分光器駆動でのデジボル出力値のデータ保存  
荒井 彰, 荒木保幸, 和田健彦  
東北大学多元物質科学研究所技術室報告, (10) 9–17 (2011.3)

# 業績目録著者索引

## 平成 23(2011) 年 1 月-12 月

Staff Member Only

Abe Nobuyuki	A-085									
Adschiri Tadafumi	A-116	A-117	A-118	A-119	A-120	A-121	A-122	A-123	A-124	A-126
	A-127	A-128	A-129	A-130	A-131	A-132	A-133	A-134	A-135	A-136
	B-011	C-003	D-028							
Akase Zentaro	A-246	D-063	G-066							
Akutagawa Tomoyuki	A-288	A-289	A-290	A-291	A-292	A-293	A-294	A-295	A-296	B-033
	D-073	D-074								
Arai Akira	I-075									
Arita Toshihiko	A-132	A-133	A-134	A-135	A-136	B-011	D-028			
Ariyama Tatsuro	A-102	A-103	A-104	A-217	A-219	A-220	A-222	A-223	B-025	D-047
	G-038	G-040	G-043	G-044	G-045	G-046	G-047	I-025	I-028	I-029
	I-030	I-031	I-032	I-033	I-034	I-035	I-036	I-037	I-038	I-039
	I-040	I-041	I-042	I-043	I-045	I-049	I-050	I-051	I-052	I-053
Chichibu Shigefusa	A-326	A-327	A-328	A-329	A-330	A-331	A-332	A-333	A-334	A-335
	A-336	A-337	D-094	G-069	I-071	I-072	I-073			
Fujieda Shun	A-063	A-064	A-066	A-067	A-068	A-069	A-071	A-072	A-073	A-075
	A-076	A-079	A-080	D-018	F-003	G-001	I-003	I-004	I-005	
Fujita Nobuhisa	A-024	A-033	B-004							
Fukuoka Hajime	A-015	D-006								
Fukuyama Hiroyuki	A-062	A-338	A-339	A-340	A-341	A-342	A-343	A-344	A-345	B-037
	D-095	D-096	H-017	H-018	H-019					
Fukuzawa Hironobu	A-160	A-162	A-163	A-165	A-166	A-169	A-172			
Hatano Tadashi	A-237	D-057								
Hirai Yuji	A-304	A-305	A-306	A-307	A-311	B-034	F-025	G-068		
Hoshikawa Yasuto	A-282	D-072								
Hoshino Norihisa	A-288	A-290								
Igarashi Jotaro	A-007	A-008	A-010							
Iizuka Atsushi	A-227	A-228	A-229	A-230	A-231	A-232	A-233	B-026	D-049	G-050
	G-051	G-052	G-053	G-055	G-056	G-057	I-058	I-062	I-065	
Ikeda-Saito Masao	A-013	A-014								
Inoue Ryo	A-102	A-103	A-104	A-217	A-218	A-219	A-220	A-221	A-222	A-223
	F-016	G-038	G-039	G-040	G-041	G-042	G-043	G-044	G-045	G-046
	G-047	I-025	I-026	I-027	I-028	I-029	I-030	I-031	I-032	I-033
	I-034	I-035	I-036	I-037	I-038	I-039	I-040	I-041	I-042	I-043
	I-044	I-045	I-046	I-047	I-048	I-049	I-050	I-051	I-052	I-053
	I-054	I-055	I-056							
Inoue Yuichi	A-015	A-016								
Ishijima Akihiko	A-015	A-016								
Isshiki Minoru	A-018	A-019	A-020	A-021	B-002	B-003	D-009			
Kakihana Masato	A-081	A-082	A-083	A-084	B-005	B-006	B-007	B-008	G-003	G-004
	G-005	G-006	G-007							
Kamagata Kiyoto	C-002	D-007	D-008							
Kameoka Satoshi	A-022	A-023	A-025	A-027	A-029	D-010	F-002			
Kanie Kiyoshi	A-148	A-149	B-012							
Kano Junya	A-101	A-102	A-103	A-104	A-106	B-009	B-010	D-022	D-023	F-007
	F-008	F-010	G-024	G-025	I-007					

Kasai Eiki	A-225									
Kasai Hitoshi	A-271	A-273	A-275	A-276	A-277	A-278	A-280	D-069	D-070	
Kasuya Motohiro	A-187	A-188	I-024							
Kato Hideki	A-083	G-003	G-004	G-005	G-006	G-007				
Kawamura Junichi	A-214	A-215	A-216							
Kikuchi Nobuaki	A-087	A-089	A-091	A-092	A-095					
Kimura Hiroyuki	A-183									
Kinbara Kazushi	A-004	A-005	B-001	D-003						
Kirishima Akira	A-150 G-028	A-151 G-029	A-152	A-153	B-013	D-031	D-033	D-034	D-035	G-027
Kitakami Osamu	A-086 F-005	A-087 H-001	A-088	A-089	A-090	A-091	A-092	A-093	A-094	A-095
Kitamura Shinya	A-096 G-012 H-002	A-097 G-013 H-003	A-098 G-014 H-004	A-099 G-015	A-100 G-016	D-020 G-017	G-008 G-018	G-009 G-019	G-010 G-020	G-011 G-021
Kobayashi Makoto	A-081	A-083	D-019							
Komeda Tadahiro	A-250	A-251	A-252	A-253	B-029	B-030				
Kozawa Yuichi	A-138	A-141	A-142	A-144	A-145					
Kubo Shoichi	A-300	A-301	A-302	D-076	F-021					
Kurihara Kazue	A-187	A-188	A-189	A-190	B-018	D-040	D-041	I-022	I-023	I-024
Kuwata Naoaki	F-015									
Kyotani Takashi	A-282	A-283	A-284	A-285	A-286	A-287	B-032	D-072	F-018	F-019
Maruoka Nobuhiro	A-096 G-021	A-097	A-098	G-008	G-010	G-012	G-013	G-014	G-015	G-019
Matsui Jun	A-254	A-256	A-257	A-258	A-261	A-262	A-266	A-267	D-067	
Matsui Toshitaka	A-013	D-004	D-005							
Matsumoto Takatoshi	A-213									
Matsuoka Hideto	A-186									
Mimura Kouji	A-019	A-020	A-021	B-003	D-009					
Mitsuishi Masaya	A-256	D-066	D-067	H-016						
Miyashita Tokuji	A-254 D-065	A-255 D-067	A-256	A-257	A-258	A-259	A-261	A-262	A-266	A-267
Mizukami Masashi	A-187	A-189	B-018	D-041						
Mizusaki Junichiro	A-195 A-208 D-045	A-199 A-209 F-014	A-200 A-210	A-201 A-211	A-202 A-212	A-203 B-020	A-204 B-021	A-205 B-022	A-206 B-023	A-207 B-024
Morito Haruhiko	A-322	B-035	B-036	D-093	I-068	I-069	I-070			
Murakami Taichi	A-225	A-226								
Murakami Yasukazu	A-245 G-064	A-247 G-065	A-248 G-067	A-249	C-005	D-062	D-063	D-064	E-003	E-004
Muraoka Takahiro	A-004									
Nagatsugi Fumi	C-001	D-001	D-002							
Nakagawa Masaru	A-297	A-298	A-299	A-300	A-301	A-302	A-303	D-076	D-078	F-021
Nakamura Takahiro	A-137	A-143	A-146							
Nakamura Takashi	A-235 D-056	B-026 E-002	B-027 F-017	D-048	D-050	D-051	D-052	D-053	D-054	D-055
Nakaya Masafumi	A-148	A-149	B-012							
Nishihara Hirotomo	A-282	A-283	A-284	A-285	A-286	A-287	B-032	D-072	F-019	



Noda Yukio	A-182 H-007	A-183 H-010	B-014 H-011	B-015 H-012	B-016 H-013	B-017 H-014	D-038 H-015	D-039	G-030	H-006
Ogawa Shuichi	B-019	D-042	G-031	G-032						
Ohba Yasunori	A-184	A-186								
Ohtsuka Makoto	A-345	D-095								
Oikawa Hidetoshi	A-268 A-280	A-269 D-069	A-270 D-071	A-272	A-273	A-275	A-276	A-277	A-278	A-279
Okamoto Satoshi	A-086 H-001	A-087	A-088	A-089	A-090	A-091	A-092	A-093	A-094	A-095
Onodera Tsunenobu	A-272	A-275	A-276	A-279	A-280	D-069	D-070			
Sagayama Hajime	A-085									
Saito Fumio	A-101 F-009	A-105 G-025	B-009 G-026	B-010 I-007	D-021	D-022	D-023	D-024	D-025	D-026
Sakakura Terutoshi	A-181	D-038								
Sato Nobuaki	A-150 D-033	A-151 D-034	A-152 D-035	A-153 F-013	A-154 G-027	A-155 G-028	A-156	B-013	D-031	D-032
Sato Shunichi	A-137 D-030	A-138 F-012	A-139	A-141	A-142	A-143	A-144	A-145	A-146	D-029
Sato Tsugio	A-034 A-045 A-055 D-017	A-036 A-046 A-056	A-037 A-047 A-057	A-038 A-048 A-058	A-039 A-049 A-059	A-040 A-050 A-060	A-041 A-051 A-061	A-042 A-052 D-014	A-043 A-053 D-015	A-044 A-054 D-016
Sato Yohei	A-243	A-244								
Sekino Tohru	A-107 I-009	A-108 I-011	A-109 I-012	A-110 I-013	A-111	A-112	A-113	A-114	D-027	F-011
Shibata Etsuro	A-234 I-061	B-026 I-063	G-048 I-064	G-049	G-054	G-056	G-058	I-057	I-059	I-060
Shibata Hiroyuki	A-096 G-013	A-097 G-014	A-098 G-015	A-100 G-016	D-020 G-017	F-006 G-018	G-008 G-019	G-009 G-021	G-010	G-012
Shimizu Toru	A-007	A-008	A-009	A-011	A-012					
Shimomura Masatsugu	A-304 C-006 F-026	A-305 D-080 G-068	A-306 D-081	A-307 D-082	A-308 D-083	A-309 D-084	A-310 D-085	A-311 D-086	A-312 D-087	B-034 F-025
Shindo Daisuke	A-245 G-065	A-246 G-066	A-247 G-067	A-248	A-249	C-005	D-062	D-063	E-004	G-064
Shinoda Kozo	A-063 G-001	A-064 I-005	A-065	A-066	A-070	A-075	A-076	A-079	A-080	D-018
Suehiro Takayuki	A-035	A-040								
Sugihara Okihiko	A-117	A-130	A-302	D-075	D-077	D-079	F-020	F-022	F-023	F-024
Suzuki Shigeru	A-063 B-002	A-064 D-018	A-066 F-004	A-067 G-001	A-074 G-002	A-075 I-004	A-076 I-005	A-078	A-079	A-080
Takahashi Hiroto	A-015	I-074								
Takahashi Masahiko	A-174	A-175	A-176	A-177	A-178	A-180	D-037	H-005		
Takahashi Satoshi	A-017	C-002	D-007	D-008	E-001					
Takakuwa Yuji	B-019	D-042	G-031	G-032						
Takami Seiichi	A-118 A-136	A-119 C-003	A-120 D-028	A-121	A-122	A-125	A-128	A-129	A-132	A-133
Tanaka Shun-ichiro	A-108	A-110	A-111	A-113	A-115	D-027				
Terauchi Masami	A-241	A-242	A-243	A-244	D-058	D-059	D-060	G-059	G-062	G-063
Tezuka Satoko	A-082	G-004	I-006							

Tomai Takaaki	A-191	A-192	A-193	A-198	D-043	D-044				
Tomida Daisuke	A-313	A-315	A-316	D-088	D-089	D-091	F-027	F-028	I-066	I-067
Toyoda Mitsunori	A-236	A-238								
Tsubouchi Naoto	A-294									
Tsuda Kenji	A-240	C-004	D-061	G-060	G-061					
Tsukuda Satoshi	A-113	A-115	I-010	I-012						
Tsuru Toshihide	A-237	A-239	B-028	D-057						
Uchikoshi Masahito	A-019	A-021	A-339	A-340	B-002	B-003	D-009	F-001	I-001	I-002
Ueda Kiyoshi	A-157	A-158	A-159	A-160	A-161	A-162	A-163	A-164	A-165	A-166
	A-167	A-168	A-169	A-170	A-171	A-172	A-173			
Ueda Shigeru	A-102	A-103	A-104	A-217	A-219	A-222	A-223	A-224	G-038	G-045
	G-046	G-047								
Ui Mihoko	A-006									
Unemoto Atsushi	A-194	A-195	A-196	A-197	A-198	G-033	G-034	G-035	G-036	
Watanabe Akira	A-260	A-263	A-264	A-265	B-031					
Watanabe Noboru	A-174	A-176	A-177	A-178	A-180	D-037				
Yabu Hiroshi	A-304	A-305	A-306	A-307	A-308	A-309	A-310	A-311	A-312	B-034
	C-006									
Yamada Takahiro	A-318	A-319	A-322	A-324	A-325	B-035	B-036	D-092	D-093	
Yamane Hisanori	A-317	A-318	A-319	A-320	A-321	A-322	A-323	A-324	A-325	B-035
	B-036	D-092	D-093	I-069	I-070					
Yamauchi Seigo	A-184	A-185	A-186							
Yamazaki Masakazu	A-176	A-177	A-179	D-036	D-037	H-005				
Yanagihara Mihiro	D-057									
Yashiro Keiji	A-195	A-200	A-201	A-202	A-203	A-204	A-205	A-207	A-209	A-210
	A-211	D-045	D-046							
Yin Shu	A-034	A-036	A-037	A-038	A-039	A-041	A-042	A-043	A-044	A-045
	A-046	A-047	A-048	A-049	A-051	A-052	A-053	A-054	A-055	A-056
	A-057	A-058	A-059	A-061	D-014	D-015	D-016	D-017		
Zhang Qiwu	A-105	D-023	D-024	D-025	D-026	G-026	I-007	I-008		

---

平成 24 年 3 月 1 日 印刷  
平成 24 年 3 月 20 日 発行

---

## 東北大学多元物質科学研究所

出版者 研究所長 河村純一

〒980-8577 仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号

電話 022(217)5204 (総務課庶務係)

---

< 非売品 >

編集：多元物質科学研究所 広報委員会

---